UNIVERSITÉ DE PARIS

1900-1901 ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE N° 3

PHOSPHATES DE CALCIUM

Action de l'ammoniaque sur leurs dissolutions acides.

Action de l'acide carbonique sous pression.

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS (PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 29 Décembre 1900

PAR

A. BARILLÉ

Pharmacien principal à l'hôpital militaire Saint-Martin, à Paris,
Officier de la Légion d'Honneur,
Secrétaire de la Société de Pharmacie de Paris,
Lauréat du Ministère de la Guerre, du Ministère de l'Instruction publique
et de l'Académie de Médecine, etc.

JURY : MM. BOUCHARDAT, *Président.*
GAUTIER, *Professeur.*
LEBEAU, *Agrégé.*

PARIS
INSTITUT INTERNATIONAL DE BIBLIOGRAPHIE SCIENTIFIQUE
93, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, VI.

1900

UNIVERSITÉ DE PARIS

1900-1901 ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE N° 3

PHOSPHATES DE CALCIUM

Action de l'ammoniaque sur leurs dissolutions acides.

Action de l'acide carbonique sous pression.

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS (PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 29 Décembre 1900

PAR

A. BARILLÉ

Pharmacien principal à l'hôpital militaire Saint-Martin, à Paris,
Officier de la Légion d'Honneur,
Secrétaire de la Société de Pharmacie de Paris,
Lauréat du Ministère de la Guerre, du Ministère de l'Instruction publique
et de l'Académie de Médecine, etc.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

JURY : MM. BOUCHARDAT, *Président.*
GAUTIER, *Professeur.*
LEBEAU, *Agrégé.*

PARIS
INSTITUT INTERNATIONAL DE BIBLIOGRAPHIE SCIENTIFIQUE
93, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, VI.

1900

Personnel de l'Ecole de Pharmacie de Paris.

ADMINISTRATION.

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut, ✻, ✪ I.
BOUCHARDAT, Assesseur, ✻, ✪ I.
E. MADOULÉ, Secrétaire, ✪ I.

PROFESSEURS.

MM. JUNGFLEISCH, ✻, ✪ I.....	Chimie organique.
LEROUX, O ✻, ✪ I.....	Physique.
BOUCHARDAT, ✻, ✪ I.....	Hydrologie et Minéralogie.
PRUNIER, ✪ I.....	Pharmacie chimique.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, ✻, ✪ I.....	Botanique générale.
VILLIERS-MORIAMÉ, ✪ I	Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✪ I.....	Pharmacie galénique.
GAUTIER, ✪ A.....	Chimie minérale.
RADAIS, ✪ A.....	Cryptogamie.
PERROT, ✪ A, chargé de cours..	Matière médicale.
COUTIÈRE, chargé de cours...	Zoologie.
N.....	Toxicologie.

Directeur et Prof. honoraires : M. CHATIN, Memb. de l'Inst., O. ✻, ✪ I.
Prof. honoraires : MM. BERTHELOT, Memb. de l'Inst., G.C. ✻, ✪ I.
MARCHAND, ✪ I.; RICHE, O ✻, ✪ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. BERTHELOT, ✪ A.	MM. COUTIÈRE.
OUVRARD, ✪ I.	GRIMBERT, ✪ A.
LEBEAU, ✪ I.	PERROT, ✪ A.
MOUREU.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. GUERBET.....	Chimie générale.
LEXTREIT, ✪ I.....	Chimie analytique.
GUÉRIN, ✪ A.....	Micrographie.
QUESNEVILLE, ✪ I.....	Physique.
LUTZ.....	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. CHASTAING ✪ I.
Bibliothécaire : M. DORVEAUX, ✪ I.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION..... 7

PRÉLIMINAIRES. § 1. *Liqueurs titrées employées*..... 9

§ 2. *Quelques indications nouvelles* relativement au *dosage de l'acide phosphorique* par l'urane..... 12

Emploi de l'azotate de plomb comme réactif sensible des phosphates..... 14

§ 3. Méthode employée pour le *dosage de* P^2O^5 dans les solutions acides de *phosphates calciques*. 14

PREMIÈRE PARTIE.

I. — ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES PHOSPHATES D'AMMONIUM EN PRÉSENCE DU CHLORURE DE CALCIUM :

A. Phosphate monoammonique..... 17

B. » biammonique..... 21

C. » triammonique..... 23

II. — Moyen de *distinguer* le phosphate *monoammonique* du phosphate *diammonique*..... 24

III. — *Démonstration expérimentale de la transformation du phosphate tricalcique en phosphate bicalcique en présence du phosphate monocalcique*..... 25

IV. — § 1. ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE PHOSPHATE MONOCALCIQUE..... 27

§ 2. ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE PHOSPHATE MONOCALCIQUE EN PRÉSENCE DU CHLORURE DE CALCIUM..... 31

§ 3. ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LA LIQUEUR CHLORHYDRIQUE DES OS..... 33

* Remarques sur la préparation de la solution de chlorhydrophosphate de calcium..... 35

V. — a. *Action de l'ammoniaque sur le phosphate bicalcique* 35
b. Expériences négatives sur la formation des phosphates ammonio-calciques..... 38
VI. — § 1. Considérations générales sur la préparation des phosphates calciques par action de l'ammoniaque sur le chlorhydrophosphate de calcium. 40
§ 2. *Préparation du phosphate tricalcique*..... 43
§ 3. » » *bicalcique*..... 46
§ 4. Détermination de la quantité d'ammoniaque nécessaire à la préparation..... 48
§ 5. Détermination de la *formule du phosphate bicalcique* cristallisé préparé par le *procédé décrit*. 49
a. *Action de l'eau de chaux titrée sur le phosphate monocalcique en solution*..... 50
§ 6. *Action du carbonate d'ammoniaque sur le phosphate monocalcique en solution*..... 51
§ 7. *Préparation du phosphate bicalcique par action du carbonate d'ammoniaque sur la liqueur chlorhydrique des os*..... 53
§ 8. Mode de formation lente, sous cloche, du phosphate bicalcique..... 55
VII. — Examen cristallographique du phosphate bicalcique..... 57
VIII. — *Phosphate bicalcique en paillettes micacées*..... 59
IX. — Action de l'eau sur le phosphate bicalcique.
1° Solubilité..... 62
2° Caractères de la solution..... 64
3° Phosphate bicalcique anhydre, cristallisé..... 65
X. — *De la forme cristalline dans la transformation du phosphate bicalcique en pyrophosphate*..... 66

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE, SOUS PRESSION, SUR LES PHOSPHATES DE CALCIUM :

a. Préliminaires..... 68
b. Appareils sparklets..... 70
I. — ACTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SUR LE PHOSPHATE BICALCIQUE..... 71
* Emploi médical de la solution de carbonophosphate de calcium..... 72
II. — ACTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SUR LE PHOSPHATE TRICALCIQUE..... 75
III. — COMPOSITION CHIMIQUE DES SOLUTIONS CARBONIQUES DE PHOSPHATES CALCIQUES ET ANALYSE QUANTITATIVE DES SELS DISSOUS..... 76
IV. — ACTION DU BICARBONATE CALCIQUE SUR LA SOLUBILITÉ DU PHOSPHATE BICALCIQUE DANS L'ACIDE CARBONIQUE. 82
V. — *Considérations théoriques sur les réactions indiquées.* 88
VI. — *Action de la solution de carbonophosphate calcique sur des lames d'étain ou de plomb*..... 90
VII. — CARBONOPHOSPHATE CALCIQUE EN SOLUTION. — *Dissociation par l'alcool. Expériences diverses*..... 91
VIII. — *Essai de préparation du carbonophosphate calcique.* 96
IX. — DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE COMBINÉ, DANS LE CARBONOPHOSPHATE CALCIQUE..... 98

CONCLUSIONS..... 101

PHOSPHATES DE CALCIUM

Action de l'ammoniaque sur leurs dissolutions acides.
Action de l'acide carbonique sous pression.

INTRODUCTION

Dans un précédent mémoire (1), consacré au phosphate bicalcique, nous avons indiqué, en particulier, sa formation par l'action de l'ammoniaque sur la solution chlorhydrique des os calcinés. En reprenant, à l'aide de l'analyse quantitative, cette étude assez complexe, nous avons cru devoir l'étendre aux réactions que donnent, en présence du chlorure de calcium et de l'ammoniaque, les solutions des divers phosphates d'ammoniaque ou la solution de phosphate monocalcique.

L'analyse volumétrique des phosphates alcalino-terreux est rendue particulièrement difficile par suite des atomicités diverses de l'acide phosphorique; il en résulte des réactions intermédiaires et certaines anomalies.

En traitant cette question, nous n'avons eu en vue que la recherche des conditions à remplir pour obtenir, par l'ammoniaque, la précipitation complète de l'acide phosphorique dans les solutions acides de phosphate de calcium.

(1) Nouveau mode de préparation et de formation du phosphate bicalcique. – *Archives de Médecine et de Pharmacie militaires* et brochure grand in-8°. Librairie médicale de A. Maloine, Paris 1898. — Mémoire couronné par le Ministre de la guerre (Prix triennal de Pharmacie et de Chimie).

Il sera aisé de reconnaître, en se basant sur les résultats ainsi trouvés, que le procédé de préparation du phosphate bicalcique que nous avons indiqué possède toute la netteté et l'exactitude désirables.

Dans le cours de ce mémoire nous avons *insisté* sur la structure cristalline du phosphate bicalcique. Ce caractère important ne semble pas avoir fixé suffisamment l'attention, sans doute parce que ce sel se présente généralement sous l'aspect d'une poudre très ténue ; là est cependant sa véritable caractéristique : il n'y a pas de phosphate bicalcique amorphe. A cet égard on peut comparer le phosphate bicalcique au phosphate ammoniaco-magnésien que l'on obtient toujours cristallisé dans les précipitations. Le phosphate tricalcique, au contraire, est toujours amorphe, du moins dans les opérations de laboratoire. Si dans le commerce on rencontre fréquemment du phosphate à structure cristalline, vendu sous le nom de phosphate tricalcique, cette cristallisation ne tient qu'à la présence du phosphate bicalcique (1). Ce ne serait pas là un bien grand mal si l'on n'envisageait que le côté thérapeutique, le phosphate bicalcique nous paraissant préférable, dans la médication phosphatique, au phosphate tricalcique précipité ; mais il n'en est plus de même au point de vue analytique.

La *seconde partie* de ce travail est consacrée à l'*étude de l'action de l'acide carbonique sous pression, sur les phosphates bi et tricalciques;* cette étude n'avait pas encore été entreprise. Les expériences ou constatations qui nous sont personnelles seront résumées didactiquement à la fin de ce mémoire.

(1) Le phosphate tricalcique préparé selon la formule du Codex renferme toujours du phosphate bicalcique.

PRÉLIMINAIRES

§ 1. *Liqueurs titrées employées.*

Les diverses réactions analytiques effectuées dans ce travail ont nécessité l'emploi de solutions titrées que nous devons énumérer au préalable.

1° *Solution normale décime d'ammoniaque liquide :* $S\frac{n}{10}am$. — Elle sature à volumes égaux la solution N décime d'acide sulfurique et a été titrée avec la teinture de cochenille comme indicateur ;

2° *Solution normale décime de chlorure de calcium cristallisé :* $S\frac{n}{10}CaCl^2$. — Les solutions de chlorure de calcium ayant généralement une réaction légèrement acide ou alcaline, nous avons préparé une solution neutre, titrée par elle-même, en dissolvant dans de l'acide chlorhydrique pur et dilué 5 gr. de carbonate de calcium précipité, chimiquement pur et bien sec. La solution a été évaporée à siccité pour chasser l'excès d'acide, et le résidu repris par une quantité suffisante d'eau distillée a été amené au volume d'un litre renfermant 5 gr. 55 de chlorure de calcium. Le titre de cette solution a été vérifié en dosant, à l'état de sulfate calcique, la quantité de calcium contenue dans un volume de 50 cc. On a obtenu 0 gr. 331 de sulfate calcique au lieu de 0 gr. 340, chiffre théorique ;

3° *Solution normale décime de phosphate mono-ammonique : S* $\frac{n}{10}$ *ph. mono-amm.*

4° *Solution normale décime de phosphate biammonique :* $S\frac{n}{10}$ *ph. biamm.*

5° *Solution normale décime de phosphate triammonique :* $S\frac{n}{10}$ *ph. triamm.*

Le titre de ces diverses solutions a été vérifié par le dosage de l'anhydride phosphorique.

6° *Solution normale décime de phosphate monocalcique :* $S\frac{n}{10}$ *ph. monocalc.*

Le phosphate monocalcique cristallisé est tellement hygroscopique que sa pesée directe ne peut donner une solution d'une exactitude suffisante ; aussi, pour la titrer, avons-nous déterminé la quantité de métaphosphate de calcium fournie par la décomposition du phosphate contenu dans un certain volume de la solution.

Pour contrôler le résultat obtenu nous avons ensuite dosé l'oxyde de calcium et l'anhydride phosphorique contenus dans le métaphosphate.

On s'est assuré, au préalable, que le phosphate monocalcique employé ne donnait, en présence de l'acide azotique, aucun précipité avec le chlorure de baryum (sulfate de calcium) ni avec l'azotate d'argent (chlorure de calcium).

Dans le but de lui enlever l'excès d'acide phosphorique libre qu'il renferme généralement, le phosphate monocalcique a été purifié par lavage à l'alcool et par cristallisations successives ; enfin, après l'avoir dissous dans l'eau distillée, nous avons neutralisé la solution en y ajoutant une quantité suffisante de phosphate bicalcique pur qui s'y dissoudra

en raison de la quantité d'acide phosphorique libre que renferme encore la solution :

$$PO^4\,Ca\,H + PO^4H^3 = (PO^4)^2\,Ca\,H^4$$

Ce moyen de purification, d'une exécution facile, était à signaler.

Dix centimètres cubes de la solution filtrée ainsi obtenue sont évaporés au bain-marie dans un creuset de porcelaine ; le résidu est calciné au rouge jusqu'à obtention d'un poids constant. Nous obtenons 0 gr. 5364 de métaphosphate de chaux, ce qui correspond à 6 gr. 334 de phosphate monocalcique pour 100 cc. de solution mère.

Le phosphate monocalcique donne du métaphosphate en perdant $2H^2O$ d'après la formule :

$$(PO^4)^2\,Ca\,H^4 = 2H^2O + (PO^3)^2\,Ca.$$

Comme contrôle, ce métaphosphate soumis à l'analyse a donné :

	Poids trouvé.	Poids théorique.
Acide phosphorique P^2O^5 ...	0,383	0,3847
Oxyde de calcium Ca O.....	0,151	0,1517
	0,534	0,5364

Pour faire avec cette solution un litre de liqueur normale décime de phosphate monocalcique, le calcul indique qu'il faudra en prendre 184 cc. 7.

Comme dernier contrôle nous avons dosé par la liqueur normale d'urane la quantité de P^2O^5 contenue dans la solution $\frac{n}{10}$ de ph. monocalc. Le calcul montre que 0 gr. 1 de P^2O^5 correspond à 0 gr. 1648 de phosphate monocalcique. Comme la solution $\frac{n}{10}$

de ph. monoc. contient 11 gr. 7 de phosphate monoc. pour 1000 cc., elle renfermera 0 gr., 10 de P^2O^5 dans 14 cc., 08. La solution n. d'urane étant titrée à 0 gr. 10 de P^2O^5 pour 25 cc., si la sol. $\frac{n}{10}$ de ph. monoc. est exacte, une prise d'essai de 5 cc. correspondra à 8 cc., 88 de sol. n. d'urane. Ce résultat a été atteint.

Nous avons cru devoir insister sur la préparation de cette liqueur normale, car elle est la base de tous nos dosages dans les réactions que nous avons à envisager.

---

§ 2. *Quelques indications nouvelles relativement au dosage de l'acide phosphorique par l'urane.*

Les nombreux dosages d'acide phosphorique que nous avons eu à effectuer dans le cours de cet ouvrage nous ont permis d'établir quelques indications nouvelles que nous donnons à ce sujet.

Dans le dosage de l'acide phosphorique en combinaison avec la chaux, on peut remarquer qu'en employant la cochenille comme indicateur, on obtient une coloration verdâtre, rendue plus intense par la présence de la chaux. Pour d'autres raisons plus importantes, nous nous sommes demandé s'il ne serait pas avantageux de rechercher pour le titrage de la liqueur d'urane une liqueur d'épreuve contenant à la fois de l'ammoniaque et de la chaux, en substituant au phosphate de soude ou d'ammoniaque le phosphate bicalcique dissous dans le citrate neutre d'ammoniaque.

La solubilité du phosphate d'urane dans le citrate d'ammoniaque rend cette méthode irréalisable. D'autre part, il

paraît difficile de trouver un *indicateur* approprié ; le cyanure jaune en particulier ne convient pas, comme le démontre la réaction suivante :

Si l'on met deux gouttes de liqueur N. d'acétate d'urane dans un tube avec de l'eau distillée, puis qu'on ajoute une goutte ou deux de solution de cyanure jaune, il se produit, comme cela doit être, une coloration brune ou même un léger précipité. Si l'on ajoute alors dans le tube un peu de solution de citrate d'ammoniaque, la liqueur est décolorée ; il s'est formé un sel soluble incolore.

Avec la teinture de cochenille, la fin de la réaction est impossible à saisir pour la même raison, la laque formée ayant une coloration à peine verdâtre.

Par analogie, on peut conclure que c'est la présence des sels ammoniacaux dans l'urine qui y rend parfois si difficile le dosage de l'acide phosphorique au moyen de l'urane.

En opérant sur un poids connu de phosphate bicalcique, nous n'avons trouvé aucune méthode nouvelle de dosage dans laquelle la fin de la réaction coïncide avec le volume de liqueur d'urane présumé nécessaire.

A un autre point de vue, si l'on ne recherche pas, comme l'indique *Héret* (1), la quantité de liqueur d'urane nécessaire pour produire la réaction sur le cyanure jaune, il sera nécessaire ainsi que nous l'avons observé, d'employer une solution de cyanure jaune très diluée, soit au millième.

La raison de cette dilution est la *solubilité du précipité de ferrocyanure d'urane dans un excès de cyanure jaune ;* d'où la nécessité d'opérer en présence de la plus petite quantité possible de cyanure jaune.

(1) *Dictionnaire des falsifications*, 2e vol., Phosphate de chaux.

Avec cette dilution, le cyanure jaune indique le terme de la réaction au même moment que la cochenille.

Remarque. — Emploi de l'azotate de plomb comme réactif sensible des phosphates.

Dans les solutions de phosphates, on obtient, avec l'acétate de plomb et mieux encore avec l'azotate, un précipité très net, lorsque l'azotate d'argent a cessé d'en donner.

Le phosphate d'argent serait donc plus soluble que le phosphate de plomb, sans doute à cause de l'acidité du nitrate d'argent qui dissout un peu du précipité formé.

---

§ 3. ***Méthode employée pour le dosage de l'acide phosphorique dans les solutions acides de phosphates calciques.***

Nous opérons généralement sur un volume de 50 cc. de la liqueur à doser ; nous y ajoutons deux gouttes d'ammoniaque : il se forme un précipité ; nous portons à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique que le liquide peut renfermer, ainsi que nous le verrons plus loin. On ajoute alors cinq gouttes de teinture de cochenille, la liqueur prend une teinte violacée ; on y verse, au moyen d'une pipette très effilée et goutte à goutte, de l'acide chlorhydrique dilué au dixième, ou mieux de l'acide acétique étendu, jusqu'à dissolution du précipité. L'acide doit être versé avec lenteur, car il importe d'en éviter un excès ; d'autre part, la teinte violacée peut réapparaître au bout de une à deux

minutes. La dernière goutte d'acide doit amener la liqueur à une limpidité parfaite et marquer une notable différence dans la couleur de la cochenille qui doit être alors pelure d'oignon.

Si on opérait le dosage avec une liqueur légèrement alcaline, il se précipiterait du phosphate à l'ébullition ; avec une liqueur trop acide, il s'en dissoudrait.

Dans ce dernier cas il serait nécessaire d'ajouter, goutte à goutte, de la solution d'ammoniaque au centième jusqu'à coloration violette et léger précipité persistant, puis une goutte au plus d'acide chlorhydrique au centième pour amener la teinte pelure d'oignon.

Cela fait, on porte la liqueur à l'ébullition ; elle ne doit plus se troubler ; on y ajoute alors lentement la solution normale d'urane jusqu'à formation de la laque verte que produit la cochenille avec l'urane dès que ce dernier est en excès.

A ce moment, si le dosage a été bien fait, c'est-à-dire si le point de saturation n'a pas été dépassé, une goutte de solution de cyanure jaune à $\frac{1}{2.000}$ ne doit donner qu'une légère coloration rose.

L'addition primordiale de une à deux gouttes d'ammoniaque a pour but, non seulement de déceler l'existence d'un phosphate alcalino-terreux dans la solution à doser, mais encore d'y introduire un sel ammoniacal, étant donné que pour le dosage de la liqueur d'urane on part du phosphate monoammonique et que le phosphate précipité doit être du phosphate ammoniaco-uranique.

Dans tous les ouvrages on signale la nécessité de n'employer que de la teinture de cochenille récente. Cette

recommandation nous paraît superflue, la teinture de cochenille se conservant très longtemps sans s'altérer.

Plusieurs analyses quantitatives *comparées* montrent que notre manière d'opérer donne, si elle est fidèlement suivie, des résultats parfaitement exacts ; cela a grandement facilité les dosages d'acide phosphorique nécessités par nos recherches.

L'absence de fer, d'alumine, de magnésie et de silice, dans les phosphates calciques, généralement purs, mis en expérience, a éliminé toutes les causes d'erreur imputables à cette méthode de dosage volumétrique et dispensé de commencer par précipiter tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Action de l'ammoniaque sur les phosphates d'ammonium en présence du chlorure de calcium.

A. — Phosphate monoammonique.

Première série d'expériences. — Dans une série de tubes à essai numérotés de 1 à 6, on met 5 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de ph. monoammo. et 5 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$.

Au préalable, pour déterminer le commencement de la réaction, on ajoute goutte à goutte à l'aide d'une burette graduée la sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo. dans quatre tubes semblables aux précédents :

Avec	0 cc.	1	pas de précipité
	0	2	—
	0	3	précipité presque immédiat
	0	4	» immédiat, très apparent.

Si on laisse les deux premiers tubes au repos pendant 24 heures, on constate la formation d'un précipité cristallin de phosphate bicalcique qui tapisse les parois. Il faut remarquer que dès la première goutte d'ammoniaque il se forme un

précipité amorphe, qui disparaît immédiatement par l'agitation.

Ceci établi, on verse dans chaque tube 1, 2, 3,.... 6 cc., de la sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo. Les réactions suivantes se produisent :

Tube n° 1	avec	1 cc.	sol. $\frac{n}{10}$ ammo.	précipité crist. de	ph. bicalcique.
— n° 2	—	2	—	—	—
— n° 3	—	3	—	—	—
— n° 4	—	4	—	—	mélange de ph. bicalcique crist. et de phosphate tricalc. amorphe. Ce dernier domine.
— n° 5	—	5	—	—	précipité amorphe de ph. tricalcique
— n° 6	—	6	—	—	—

Ces précipités sont conservés comme précipités types.

Limite de la précipitation. — Pour déterminer la quantité de sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo. nécessaire pour arriver à la limite de la précipitation, on opère de la façon suivante :

On prépare une série de tubes comme précédemment, on filtre et on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à cessation de tout précipité, c'est-à-dire jusqu'à alcalinité des liqueurs :

Le tube n° 1, dont la réaction est acide, donne encore un précipité.

Le tube n° 2, dont la réaction est acide, donne encore un précipité.

Le tube n° 3, dont la réaction est acide, donne encore un précipité.

Le tube n° 4, dont la réaction est acide, donne encore un précipité.

Le tube n° 5, dont la réaction est faiblement acide, donne un précipité peu abondant.

Le tube n° 6, dont la réaction est faiblement alcaline, ne donne aucun précipité.

La limite de précipitation a donc lieu entre 5 et 6 cc. En opérant de la même manière, par fractionnement, dans une nouvelle série de tubes semblables, on constate qu'avec 5 cc. 2 de sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo. la liqueur filtrée n'est plus précipitée par l'ammoniaque ; c'est là le point limite cherché.

On dose enfin par la sol. n. d'urane, dont 8 cc. 88 correspondent à la quantité de P^2O^5 contenue dans 5 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de phosphate mono, bi, ou triammonique, la proportion de P^2O^5 contenue dans le précipité de phosphate de calcium et dans la liqueur filtrée. Pour plus de simplicité, les résultats obtenus seront représentés dans toutes nos expériences en centimètres cubes de liqueur d'urane ; il suffira de se rappeler les chiffres déjà indiqués.

Nous obtenons ainsi :

Liqueur filtrée	5 cc. 6	de liqueur d'urane.	
Précipité	3 4	»	
Total	9 »	»	au lieu de 8 cc. 88.

Dans l'expérience précédente, 5 cc. 2 de sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo. ne précipitent donc que le tiers environ de P^2O^5 contenu dans 5 cc. de s $\frac{n}{10}$ de ph. monoammo. en présence de 5 cc. de s $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$.

Deuxième série d'expériences. — On agit sur :

Sol. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$	2 volumes	ou	10 cc.
Sol. $\frac{n}{10}$ de ph. monoamm.	1 volume	»	5 cc.

En opérant comme précédemment en séries de tubes, on voit que :

1° La précipitation n'a lieu qu'après addition de 0 cc. 6 de sol. $\frac{n}{10}$ d'ammon.

2° La précipitation est totale avec 8 cc. 6 de sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo.

3° Le dosage de P^2O^5 dans le précipité et dans la liqueur filtrée donne comme résultats :

Liqueur filtrée	2 cc. 1	de liqueur d'urane,
Précipité	6 9	»
Total	9	» au lieu de 8 cc. 88.

Avec 2 volumes de sol. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$ on précipite donc les deux tiers environ de P^2O^5 (1).

Troisième série d'expériences. — On opère sur :

Sol. $\frac{n}{10}$ $CaCl^2$	3 volumes	ou 15 cc.
Sol. $\frac{n}{10}$ de ph. monoam.	1 volume	ou 5 cc.

En procédant toujours de la même façon dans une série de tubes, nous constatons :

1° Que le phosphate bicalcique précipité est en cristaux plus nets et plus gros ;

2° Que la limite de la précipitation a lieu avec 10 cc. 8 de sol. $\frac{n}{10}$ d'ammon.

3° Que le dosage de P^2O^5 a donné les résultats suivants :

Liqueur filtrée, pas d'acide phosphorique.

Précipité, — 8 cc. 8, quantité de liqueur d'urane cor-

(1) *N. B.* — Nous reviendrons ultérieurement sur la nature du phosphate précipité par l'ammoniaque ; cette nature nous importe peu pour le moment, puisque nous n'avons en vue dans ces expériences que de déterminer les conditions à remplir pour précipiter l'acide phosphorique en totalité. Disons seulement que, pour n'obtenir que du phosphate bicalcique, il faut, comme nous l'indiquerons avec expériences à l'appui, opérer toujours en solutions assez étendues et en milieu non alcalin, agiter vivement au fur et à mesure de la précipitation, en prolongeant le contact pendant un certain temps.

respondant à la totalité de l'acide phosphorique en expérience (1).

B. — Phosphate biammonique.

Les expériences précédentes nous ayant permis de constater que la précipitation totale de l'acide phosphorique n'avait lieu qu'avec trois volumes de solution de chlorure de calcium pour un volume de phosphate monoammonique, c'est seulement dans ces conditions que nous nous occuperons des réactions analogues pour le phosphate biammonique et le phosphate triammonique.

Dans une série de 6 tubes versons 3 volumes, soit 15 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$ et 1 vol., soit 5 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de phosphate biammonique. Dès le contact des deux solutions et avant d'avoir ajouté l'ammoniaque, il se forme immédiatement un précipité de phosphate bicalcique nettement cristallisé.

La quantité de phosphate bicalcique précipité immédiatement n'augmente pas avec le temps, elle est dans chaque tube de 0 gr. 0156, évaluée en P^2O^5. Cette quantité a été déterminée par différence, sur la liqueur séparée de son précipité ; chaque tube contenait primitivement 0 gr. 0355 de P^2O^5, puisque la liqueur $\frac{n}{10}$ de ph. biammo. renferme 0,071 de P^2O^5 pour 10 cc.

Si dans cette série de tubes où nous avons précipité une partie du phosphate bicalcique, nous versons de l'ammo. $\frac{n}{10}$ en portant successivement le volume versé de 2 cc. jusqu'à 12 cc. par frac-

(1) *Remarque générale.*— L'ammoniaque liquide pure n'a pas d'action sur les solutions filtrées qui ne précipitent plus par la sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo.

Dans les trois séries d'expériences, il faut une quantité d'ammo. $\frac{n}{10}$ variant entre 0 cc. 4 et 0 cc.6 pour obtenir un précipité stable. Néanmoins, après un contact prolongé, il se forme sur les parois des tubes mis en expérience, même avec 0 cc. 2 ou 0 cc. 3 d'ammo. $\frac{n}{10}$ seulement, un léger précipité cristallin.

tion de 2 cc., nous constatons qu'avec les quantités comprises entre 2 cc. et 6 cc. d'ammo, il se précipite du phosphate bicalcique ne renfermant que des traces de phosphate tricalcique, et qu'avec les quantités comprises entre 8 cc. et 12 cc il ne se précipite que du phosphate tricalcique.

En opérant de la même façon pour déterminer l'action de l'ammoniaque $\frac{n}{10}$ sur les liqueurs filtrées jusqu'à cessation de précipité, c'est-à-dire jusqu'à alcalinité persistante, on constate que la précipitation est complète avec 8 cc. d'ammoniaque.

Le précipité obtenu correspond à 9 cc. 1 de liqueur d'urane, c'est-à-dire à la totalité de P^2O^5; la liqueur filtrée n'en contient donc plus.

Si dans ces expériences on sépare par filtration le précipité de phosphate bicalcique formé d'emblée, la solution obtenue exige 0 cc. 6 d'ammo. $\frac{n}{10}$ pour donner un précipité permanent.

Avec un volume de sol. $\frac{n}{10}$ de ph. biammo. et 2 volumes de s. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$, la précipitation du phosphate bicalcique cristallisée est immédiate. Il faut ensuite ajouter 9 cc. d'amm. $\frac{n}{10}$ pour que la précipitation soit complète. Le partage de P^2O^5, représenté en liqueur d'urane, est donc de 6 cc. 4 pour le précipité et de 2 cc. 6 pour la liqueur filtrée.

Observation. — Le phosphate bicalcique provenant de la précipitation immédiate du phosphate biammonique par le chlorure de calcium se présente sous l'aspect de lamelles d'une parfaite transparence ; ces lamelles deviennent en peu de temps assez volumineuses pour que leur forme cristalline soit visible à l'œil nu.

Ce mode de précipitation rationnelle est donc propice à une bonne cristallisation du phosphate bicalcique et permet

d'en étudier avec netteté les propriétés optiques ; cela était à signaler.

Ce qui précède nous démontre bien que, dans la liqueur chlorhydrique des os, c'est du phosphate monocalcique que nous avons en solution. En effet, la quantité d'ammoniaque nécessaire à la précipitation totale de l'acide phosphorique contenu dans la liqueur chlorhydrique des os n'est pas la même que celle qui existe dans le phosphate biammonique, ou qui serait nécessaire dans l'hypothèse où le phosphate en solution dans cette liqueur des os serait du phosphate bicalcique.

C. — Phosphate triammonique.

Si l'on verse 3 volumes de sol. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$ dans 1 volume de sol. $\frac{n}{10}$ de ph. triammo., il se forme immédiatement un précipité de phosphate tricalcique.

La quantité d'acide phosphorique ainsi précipité est représentée par 8 cc. 2 de liqueur d'urane, correspondant à 0 gr. 031 d'acide phosphorique.

Il reste donc dans la liqueur, après filtration, 0 gr. 0045 seulement d'acide phosphorique.

Si l'on opère comme précédemment en une série de tubes, en faisant intervenir l'ammoniaque $\frac{n}{10}$, on constate que pour arriver à la *précipitation limite* des deux solutions mélangées et non filtrées, il faut ajouter 3 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo. et que dans ces conditions on a précipité tout l'acide phosphorique.

En effet, la liqueur filtrée n'en renferme plus et le précipité formé est représenté par 9 cc. de sol. n. d'urane.

Conclusions. — Pour obtenir par la sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo. la précipitation totale de l'acide phosphorique contenu dans

un volume des trois phosphates ammoniques envisagés, il faut employer trois volumes de sol. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$. Le précipité n'est permanent, soit avec la solution de phosphate monoammonique, soit, après filtration, avec les solutions des deux autres phosphates, qu'après avoir ajouté de 0 cc. 4 à 0 cc. 6 de sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo.

CHAPITRE II

Moyen de distinguer le phosphate monoammonique du phosphate biammonique.

Nous devons faire remarquer que la sol. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$ ne donne aucun précipité avec la sol. $\frac{n}{10}$ de ph. monoammo. Cela se conçoit aisément, le phosphate monocalcique qui doit se former étant soluble. S'il y avait précipitation, ce serait une preuve de la présence d'une certaine quantité de phosphate biammonique dans le sel monoammonique. Nous avons indiqué plus haut, en effet, la précipitation immédiate du phosphate biammonique au contact de $CaCl^2$.

Nous avons donc là un moyen de *distinguer, par une réaction, le phosphate monoammonique du phosphate biammonique.*

Cette réaction du phosphate biammonique et du chlorure de calcium est aussi à signaler comme *réaction microchimique* utilisable en certains cas, les réactifs de l'acide phosphorique n'étant pas en somme très nombreux.

On peut remarquer, comme nous aurons l'occasion de

l'indiquer, que, d'une façon générale, les phosphates bimétalliques donnent immédiatement du phosphate bicalcique avec le chlorure de calcium. Nous pouvons citer, outre cette réaction, la préparation du Codex à l'aide du phosphate disodique. Avec les phosphates monométalliques, au contraire, c'est toujours du phosphate tricalcique qui se précipite ; s'il se transforme de suite en phosphate bicalcique, ce n'est qu'au contact du phosphate monobasique contenu dans la liqueur et seulement tant que celle-ci en contiendra. Nous devons indiquer comment nous avons réalisé expérimentalement cette réaction importante, avant d'aborder le second chapitre des réactions dont nous faisons l'étude.

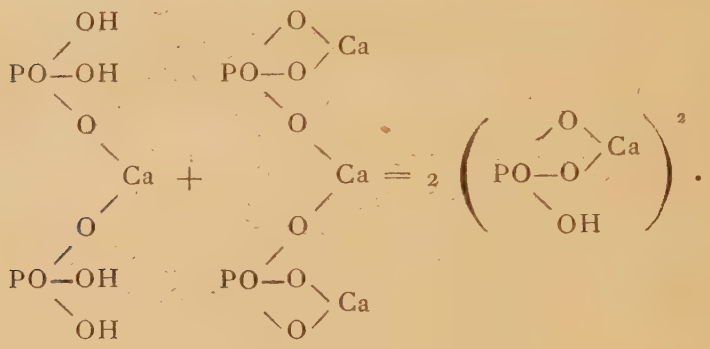
CHAPITRE III

Démonstration expérimentale de la transformation du phosphate tricalcique en phosphate bicalcique en présence du phosphate monocalcique.

Nous avons mis dans un flacon du phosphate tricalcique amorphe, chimiquement pur, avec une solution de phosphate monocalcique pur, dépourvu d'acide phosphorique libre. Le mélange est agité fréquemment. La réaction prévue se réalise assez rapidement.

L'examen microscopique du résidu, effectué au bout de quelque temps, démontre en effet que tout le phosphate tricalcique amorphe a disparu pour faire place entièrement à du phosphate bicalcique cristallisé en lamelles.

Cette expérience est démonstrative ; elle était nécessaire pour expliquer la plupart des réactions qui suivent ; elle constitue par elle-même un moyen de préparer le phosphate bicalcique. On peut la formuler comme il suit :



ou :

$$(PO^4)^2\,Ca\,H^4 + (PO^4)^2\,Ca^3 = 2\,(PO^4)^2\,Ca^2\,H^2.$$

Cette expérience peut encore être représentée et précisée de la façon suivante :

Dans un volume de 176 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de phosphate monocalcique qui contient 1 gr. 25 de P^2O^5, on ajoute 2 gr. 733 de phosphate tricalcique pur contenant rigoureusement 0,625 de P^2O^5, soit une quantité inférieure de moitié à celle de la solution.

Après contact et agitation pendant quelques heures, on filtre et on dose P^2O^5 dans la solution. On constate qu'elle renferme exactement la moitié de la quantité d'acide phosphorique qui s'y trouvait primitivement.

CHAPITRE IV

§ 1. *Action de l'ammoniaque sur le phosphate monocalcique.*

En opérant comme précédemment, en tubes témoins, nous avons déterminé de quelle manière agit l'ammoniaque sur le phosphate monocalcique.

La précipitation est totale avec 4 cc. 1 de sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo. pour 5 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de phosphate monocalcique. A ce moment la liqueur devient alcaline. Le partage de P^2O^5 est en liqueur N d'urane de :

	5,85 pour la liqueur filtrée.
	3 pour le précipité.
Total.	8,85

Comme dans l'expérience n° 1, nous n'avons précipité que le tiers environ de P^2O^5. — La quantité d'ammoniaque employée dépasse toujours le chiffre théorique ; il devrait être ici de 1/2 volume seulement pour un volume de sol. $\frac{n}{10}$ de phos. monocal., le sel soluble formé étant du phosphate monoammonique.

Cette action de l'ammoniaque dans ces divers dosages méritait d'être étudiée de plus près.

Prenons 10 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de phos. monocal. que nous colorons avec dix gouttes de teinture de cochenille ; versons-y lentement, avec une burette, de l'ammo. $\frac{n}{10}$. Le pré-

cipité qui se produit à chaque goutte disparaît d'abord aussitôt par l'agitation, jusqu'à ce qu'on ait versé de 0 cc. 6 à 0 cc. 7 environ. A ce moment, le virage de la cochenille commence à se produire ; il en est de même avec l'hélianthine et l'orangé Poirrier. La réaction reste nettement acide jusqu'à 7 cc. 5 ; elle devient alcaline au tournesol entre 8 cc. et 9 cc.

Pour apprécier le point où s'arrête la précipitation, on verse dans une série de tubes à essai contenant 10 cc. de S. $\frac{n}{10}$ de ph. monocalc. des volumes successifs de S. $\frac{n}{10}$ d'ammo. allant en augmentant de 0 cc. 2, depuis 0 cc. 6 jusqu'à 10 cc. De 0 cc. 6 jusqu'à 5 cc. 2 environ, le précipité est du phosphate bicalcique cristallisé ; on obtient ensuite jusqu'à 7 cc. 5 ou 8 cc. un mélange de phosphates bicalcique et tricalcique ; puis de 8 cc. à 10 cc. du phosphate amorphe. Après filtration dans le même nombre de tubes, on ajoute aux liqueurs obtenues de l'ammo. $\frac{n}{10}$ jusqu'à légère alcalinité au tournesol.

On constate que de 0 cc. 6 à 5 cc. 2 la liqueur filtrée donne encore un précipité cristallin ; de 5 cc. 2 à 6 cc. 8 le précipité obtenu est nuageux et occupe le même volume apparent ; il est très faible de 7 cc. à 8 cc. ; enfin de 8 cc. 2 (point limite) à 10 cc. la liqueur est limpide. Cette détermination est difficile à faire avec netteté, la dilution des liqueurs, le temps de contact, la filtration, étant des éléments de variation.

Il y a lieu cependant de conclure :

1° Qu'avec un demi-volume d'ammo. (5 cc. de s. $\frac{n}{10}$) on ne précipite que du bicalcique.

2° Qu'à partir de ce moment la précipitation est très

faible jusqu'à 8 cc. ; qu'elle ne provient alors que de l'action de l'ammoniaque sur le phosphate bicalcique en solution et aussi sans doute de réactions secondaires. Dans tous les cas, il est probable que de 5 cc. jusqu'à 8 cc. 2, le phosphate amorphe précipité par l'ammoniaque en excès ne provient pas du phosphate monocalcique.

C'est ce qui expliquerait que dans cet intervalle la précipitation soit identique et très faible. Le dosage comparatif de l'acide phosphorique précipité dans ces conditions viendrait à l'appui des explications données.

En effet, en employant, soit 10 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ d'ammo., soit même la quantité limite 8 cc., l'acide phosphorique P^2O^5 que l'on précipite est représenté par 6 cc. de sol. N d'urane.

En employant seulement 5 cc. de la solution $\frac{n}{10}$ d'ammo., la quantité de P^2O^5 précipité est représentée par 5 cc. 2 d'urane, soit seulement une différence de 0 cc. 8.

Ainsi avec 5 cc. 6 d'ammo. on a sensiblement tout ce qui peut se précipiter de phosphate bicalcique. La précipitation jusqu'à alcalinisation totale n'augmente les résultats qu'en ajoutant du phosphate tricalcique ou bicalcique. Cette constatation sera utilisée plus loin ; elle a une grande importance.

Dans ces dosages le tournesol n'est pas un bon indicateur. Si l'ammoniaque est employée en sol. $\frac{n}{10}$, elle ne donne avec le filtratum aucune précipitation à partir de 6 cc. Si au contraire on ajoute de l'ammoniaque pure, on a un précipité de phosphate tricalcique jusqu'à complète alcalinité, c'est-à-dire jusqu'au moment où l'on a formé du phosphate biammonique ; cela s'explique si l'on tient compte de la solubilité du phosphate bicalcique dans l'eau.

Il y a lieu d'examiner si l'absence de toute précipitation immédiate au début de tous nos titrages, qui correspond à 0 cc. 6 d'ammo. $\frac{n}{10}$, pourrait s'expliquer par la formation momentanée d'un phosphate double de chaux et d'ammoniaque soluble, se dissociant, soit à la longue, soit par un excès d'ammoniaque.

A cet effet, on précipite par 5 cc. d'ammo. $\frac{n}{10}$, d'une part 10 cc. de s. $\frac{n}{10}$ de ph. monocalc. et d'autre part 5 cc. de la même solution, et on filtre avec soin. Les liqueurs filtrées sont évaporées à siccité et les résidus résultant de ces deux opérations sont repris par quelques gouttes d'acide chlorhydrique puis examinés au spectroscope. Chacun d'eux donne les *raies caractéristiques du calcium*, c'est-à-dire la raie rouge aux divisions 45-46 et la raie verte aux divisions 65-66, le spectroscope ayant été réglé pour le sodium à la division 50.

Cette expérience démontre qu'il reste de la chaux en solution lorsque la précipitation a été faite, soit avec 1/2 volume, soit avec 1 volume d'ammoniaque. Le sel double, s'il existe, ne se dissocierait donc pas dans le cours de la précipitation et resterait dans le liquide filtré.

Pour avoir la clef de la réaction secondaire envisagée, c'est-à-dire pour mettre en évidence ce sel double, on a effectué l'expérience suivante :

Pour rechercher l'action du phosphate monoammonique sur le phosphate bicalcique, on a mis en contact une solution titrée de phosphate monoammonique avec une petite quantité de phosphate bicalcique pulvérisé.

On a mis concurremment en préparation une solution aqueuse de phosphate bicalcique.

Ces solutions se trouvaient dans des conditions identi-

ques de température; elles ont été agitées pendant plusieurs jours et filtrées.

Si le dosage des deux solutions donnait, pour la première, une quantité de P^2O^5 supérieure à celle existant primitivement dans la solution titrée de phosphate monoammonique, augmentée de la quantité de P^2O^5 provenant de la dissolution pure et simple du phosphate bicalcique, ce serait une indication de la formation d'un phosphate double.

Or, on a obtenu un résultat négatif; la quantité de P^2O^5 existant primitivement n'a pas varié; il ne s'est même pas dissous de phosphate bicalcique.

---

§ 2. ***Action de l'ammoniaque sur le phosphate monocalcique en présence du chlorure de calcium.***

1° On a étudié cette action en opérant d'abord avec un volume de sol. $\frac{n}{10}$ de ph. monocalc. et *un volume* de s. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$.

Les essais, toujours effectués en tubes fractionnés contenant 5cc. de s. $\frac{n}{10}$ de ph. monoc. et 5 cc. de s. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$, ont indiqué que la précipitation est complète avec 7 cc. 4 de s. $\frac{n}{10}$ d'amm. Le calcul de partage de P^2O^5 entre le phosphate précipité et la liqueur filtrée a donné les résultats suivants :

Liqueur filtrée	2 cc	4	de liq. d'urane
Précipité	6	55	»
	8	95	

Ces chiffres permettent de rapprocher cette expérience de celle qui nous a servi à établir l'action de l'ammoniaque

sur le mélange de un volume de phosphate monoammonique avec 2 volumes de chlorure de calcium; cela était à prévoir.

2° Les mêmes expériences ont été faites avec 5 cc. de s. $\frac{n}{10}$ de ph. monoc. et 10 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$. En ajoutant à ce mélange de l'amm. $\frac{n}{10}$, les 5 cc. versés d'abord ne précipitent que du phosphate bicalcique; de 5 à 6 cc. on a un mélange de phosphate bicalcique et de phosphate tricalcique, puis du phosphate tricalcique seul jusqu'à 8 cc. 2 qui représente la limite de la précipitation.

Tout l'acide phosphorique se trouve précipité, la liqueur filtrée n'en renferme plus.

Cette expérience, pour les mêmes raisons que précédemment, est comparable à celle qui nous a permis de déterminer l'action de l'ammoniaque sur un volume de phosphate monoammonique en présence de 3 vol. de $CaCl^2$. — En effet dans cette deuxième série d'expériences nous avons substitué le phosphate monocalcique au phosphate monoammonique, et avec ce dernier l'ammoniaque se trouvait ajoutée d'avance.

Ainsi, en mettant en présence du phosphate monoammonique et du chlorure de calcium en solution, il ne se forme aucun précipité. Si on ajoute au mélange de l'ammoniaque, la précipitation est immédiate et nous voyons que pour obtenir la totalité de P^2O^5 dans le précipité il faut trois molécules de $CaCl^2$ pour une molécule de P^2O^5.

§ 3. *Action de l'ammoniaque sur la liqueur chlorhydrique des os.*

Les os calcinés sont formés de 872 p. de phosphate tricalcique et de 122 p. de carbonate de chaux pour 1000 (1).

Ces deux substances sont accompagnées d'un peu de phosphate de magnésie et d'oxyde de fer.

Si l'on dissout dans l'acide chlorhydrique, du phosphate tricalcique, on obtient en solution un mélange de phosphate monocalcique et de chlorure de calcium, qu'Erlenmeyer a étudié et qu'il considère comme une combinaison définie à laquelle il a donné pour formule :

$$PO^{4\,2}\,CaH^4.\ 2CaCl^2.$$

La réaction qui précède action de s $\frac{n}{10}$ amm. sur 1 volume de phos. monoc. et 2 vol. de $CaCl^2$) nous a mis précisément en présence des éléments qui constituent le sel d'Erlenmeyer et que l'on est convenu d'appeler, en médecine, chlorhydrophosphate de calcium ; ce sel n'est en somme qu'une solution chlorhydrique de phosphate tricalcique et la réaction dont il s'agit nous en donne la composition réelle en fixant les quantités de chlorure de calcium et de phosphate monocalcique.

En dissolvant de la poudre d'os calcinés dans l'acide chlorhydrique, les mêmes conditions se trouvent réalisées et nous obtenons également le sel d'Erlenmeyer, mais avec

(1) Dictionnaire de Wurtz.

une certaine quantité en plus de chlorure de calcium provenant du carbonate calcique des os.

Pour étudier l'action de l'ammoniaque sur la solution chlorhydrique des os, nous avons préparé cette dernière suivant la formule ;

Poudre d'os calcinés. 100 grammes Acide chlorhydrique offic . . . . . 182 » Eau distillée Q.S. pour 1000 cc.	Liqueur décime chlorhydrique des os.

Nous avons dosé la quantité de P^2O^5 que contient 1 cc. de cette liqueur, à l'aide d'une solution titrée d'urane dont 12 cc. 7 correspondent à 0 gr. 05 de P^2O^5 et trouvé 0 g. 0342.

Sachant que 5 cc. de S. $\frac{n}{10}$ de ph. monoc. contiennent 0 gr. 0315 de P^2O^5, pour avoir dans la solution chlorhydrique des os le même poids de P^2O^5, le calcul indique qu'il faudra prendre 1 cc. 02 de cette dernière. On en prélèvera donc 102 cc. que l'on complètera à 500 cc. pour opérer sur une liqueur identique.

En traitant par l'amm. $\frac{n}{10}$ 5 cc. de cette nouvelle liqueur chlorhydrique des os, il nous faut d'abord 3 cc. 6 du réactif pour saturer l'acide chlorhydrique en excès. Si l'on continue à ajouter de l'ammoniaque, la précipitation du phosphate bicalcique a lieu comme précédemment ; elle est complète avec 12 cc., soit 8 cc. 4, pour la précipitation limite après déduction du volume 3 cc. 6.

La recherche de l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée montre que sa précipitation a été complète.

Comme nous l'avons dit, cette expérience est comparable par ses éléments à celle qui précède, dans laquelle nous opérions avec 1 volume de s. $\frac{n}{10}$ de ph. monoc. et 3 vol. de

s. $\frac{n}{10}$ de $CaCl^2$: elle donne des résultats quantitatifs exactement identiques. Il devait en être ainsi (1).

CHAPITRE V

a. — ***Action de l'ammoniaque pure ou étendue d'eau sur le phosphate bicalcique*** (Démonstration expérimentale).

On met en contact, dans des flacons bouchés à l'émeri :

1°	Phosphate bicalcique pur pulvérisé..	1 gr.
	Ammoniaque liquide pure.....	30
	Eau distillée.....	70
2°	Les mêmes substances, sans pulvériser le phosphate bicalcique.	
3°	Phosphate bicalcique cristallisé.....	1 gr.
	Ammoniaque liquide pure.....	60

1. **Remarques sur la préparation de la solution de chlorhydrophosphate de calcium.**

Nous avons constaté qu'un gramme de phosphate bicalcique cristallisé avec 4 aq. et pur, se dissout entièrement dans 6 cc. 43 d'acide chlorhydrique officinal au dixième, ou dans 0 cc. 643 d'acide officinal. Le calcul donne 0 gr. 63 avec l'acide de Lunge. Aussi la quantité fixée par le Codex, 0 gr. 64, doit-elle se rapporter non à la formule indiquée qui est celle du sel anhydre, mais à la formule $(PO^4)^2\ Ca^2\ H^2\ 4\ H^2O$.

Pour dissoudre un gramme de phosphate tricalcique desséché et pur, il nous a fallu 1 gr. 40 d'acide chlorhydrique officinal. La quantité prévue par le calcul est 1 gr. 37, celle qui est indiquée dans les ouvrages, 1 gr. 08, est donc insuffisante.

Il faut environ 15 gr. d'acide acétique cristallisable pour dissoudre un gramme de phosphate tricalcique.

Pour préparer la solution de chlorhydrophosphate de calcium, on divise le phosphate bicalcique avec une petite quantité d'eau distillée pour en faire une bouillie épaisse ; on ajoute ensuite lentement, par gramme de phosphate bicalcique, 6 cc. 43 d'acide chlorhydrique au dixième, exactement titré par l'azotate d'argent ; lorsque la réaction est terminée, on dissout dans

On dose l'acide phosphorique contenu dans un centimètre cube de ces solutions filtrées. Il faut employer pour le n° 1 et pour le n° 2, 1 cc. 1 de liqueur d'urane, et 2 cc. 1 pour le n° 3. Ces résultats, rapportés au volume total, sont identiques pour les trois solutions.

Il s'est formé, dans les réactions précédentes, du phosphate d'ammoniaque et du phosphate tricalcique. En effet, si l'on évapore avec soin au bain-marie 5 cc. des diverses solutions filtrées, de façon à enlever toute l'ammoniaque libre, que l'on reprenne le résidu sec par l'eau distillée et qu'on le chauffe avec un excès de soude caustique, on peut caractériser l'ammoniaque dans la vapeur dégagée, par le bleuissement immédiat du papier de tournesol. Le dosage a permis de constater la présence de l'acide phosphorique. Enfin l'identité du phosphate d'ammoniaque est rendue certaine par la recherche de la chaux qui donne un résultat négatif.

La transformation du phosphate bicalcique en phosphate tricalcique est facile à mettre en évidence par l'examen

l'eau distillée le sel formé. La liqueur est généralement trouble et laisse déposer un résidu ; il n'y a pas lieu de la rendre limpide par une nouvelle addition d'acide, comme on le fait à tort habituellement, la proportion d'acide indiquée (6 cc. 43) devant suffire pour dissoudre un gramme de phosphate bicalcique. Le résidu insoluble, qui ne dépasse guère 6 centigrammes par gramme de phosphate bicalcique, est dû aux impuretés (fer et alumine) que renferme souvent le phosphate bicalcique des pharmacies.

La solution de chlorhydrophosphate de chaux peut être additionnée de chloroforme, qui s'oppose au développement des micro-organismes (2 cmc. par litre).

Le phosphate tricalcique pouvant par son mode de préparation contenir de l'arsenic, nous estimons qu'il doit être banni de la médication phosphatique, pour y être remplacé par le phosphate bicalcique cristallisé, qui est plus soluble dans les milieux acides, plus riche en acide phosphorique et plus facile à obtenir à l'état de pureté.

microscopique du sel déposé dans les flacons n° 2 et n° 3. Les cristaux de phosphate bicalcique se sont désagrégés en perdant leur forme cristalline et sont devenus opaques. Si quelques-uns ont gardé leurs angles cristallins, ils ont perdu entièrement leur transparence et présentent un phénomène d'*épigénie* très marqué, par la substitution du phosphate tricalcique au phosphate bicalcique dans la masse même du cristal.

L'analyse quantitative est venue du reste confirmer la transformation que nous venons d'indiquer, et qui est complète lorsque le phosphate bicalcique n'est plus visible au microscope.

La réaction peut se formuler comme il suit :

$$3\left[PO^4H^2Ca^2H^2\right]+6\,AzH^3=2\left[PO^4H^2Ca^3\right]+2\left[(PO^4)(AzH^4)^3\right]$$

$$3\left(PO\begin{matrix}\diagup O\\ -O\\ \diagdown OH\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown\\ \diagup Ca\end{matrix}\right)^2+6\,AzH^3=$$

$$2\left(\begin{matrix}PO\begin{matrix}\diagup O\\ O\\ \diagdown O\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown\\ \diagup Ca\\ \diagdown\end{matrix}\\ \\ PO\begin{matrix}\diagup O\\ -O\\ \diagdown O\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown\\ \diagup Ca\\ \diagdown\end{matrix}\end{matrix}\right)+2\left(PO\begin{matrix}\diagup O\text{-}AzH^4\\ -O\text{-}AzH^4\\ \diagdown O\text{-}AzH^4\end{matrix}\right)$$

C'est là une expérience synthétique, ou mieux inverse de celle que nous avons signalée plus haut ; nous reproduisons le phosphate tricalcique en partant du phosphate bicalcique.

Cette expérience pourrait fournir un moyen de dosage indirect du phosphate bicalcique, la *moitié* de P^2O^5 devant

entrer en solution ; elle démontre aussi que les phosphates ammoniques sont sans action sur les phosphates calciques, ce qui écarte l'hypothèse de la formation de phosphates doubles de calcium et d'ammonium.

Quand on fait bouillir du phosphate bicalcique avec de l'eau, on constate que la liqueur devient acide et qu'elle donne avec l'ammoniaque un précipité gélatineux. Le phosphate bicalcique se dédouble donc sous l'influence de la chaleur en monocalcique et tricalcique. Cette réaction est en quelque sorte démontrée également par celle qui fait l'objet de ce paragraphe.

b. — *Expériences négatives sur la formation des phosphates ammonio-calciques.*

Dans les expériences qui précèdent, lorsque nous avons ajouté de l'ammoniaque $\frac{n}{10}$ à une solution de phosphate monoammonique ou monocalcique, additionnée ou non de chlorure de calcium, les premières gouttes n'ont donné de précipité permanent de phosphate bicalcique qu'après avoir versé environ 0 cc. 6 d'ammon. $\frac{n}{10}$ La formation en petite quantité d'un phosphate soluble ammonio-calcique pouvait expliquer cette anomalie a priori :

$$(PO^4)^2\,Ca\,H^4 + 2Az\,H^3 = (PO^4)^2\,Ca\,(Az\,H^4)^2\,H^2$$

On pouvait supposer que l'ammoniaque ajoutée par la suite, réagissant sur ce sel double en présence du phosphate monocalcique, arrivait à donner du phosphate bicalcique.

Dans ces conditions, la réaction pouvait se formuler en trois temps :

$$1° : — 3[(PO^4)^2 Ca\ H^4] + 8\ Az\ H^3 = (PO^4)^2 Ca^3 + 2[(PO^4)^2 (Az\ H^4)^4 H^2]$$

$$2° : — (PO^4)^2\ Ca^3 + 2[(PO^4)^2 (Az\ H^4)^4 H^2] + (PO^4)^2 Ca\ H^4 = 4(PO^4)^2\ Ca\ (Az\ H^4)^2\ H^2] \text{ ph. double.}$$

$$3° : — (PO^4)^2\ Ca\ (Az\ H^4)^2\ H^2 + (PO^4)^2\ Ca\ H^4 + 2\ Az\ H^3 = (PO^4)^2\ Ca^2\ H^2 + (PO^4)^2\ Az\ H^4)^4\ H^2$$

En présence du chlorure de calcium, la réaction suivante pouvait avoir lieu également :

$$(PO^4)^2\ Ca\ (Az\ H^4)^2\ H^2 + 2CaCl^2 = PO^4)^2\ Ca^3 + 2Az\ H^4\ Cl + 2H\ Cl$$

Le surplus d'ammoniaque rendu nécessaire pour la saturation complète se combinerait précisément à H Cl libre, et au contact du sel monocalcique, le phosphate tricalcique formé donnerait en même temps du phosphate bicalcique.

Tout en rappelant que la recherche de la chaux dans la liqueur filtrée nous a donné dans les précédents dosages un résultat négatif et que d'autres expériences citées rendent cette hypothèse peu probable, nous devons ajouter que le phosphate bicalcique obtenu dans nos réactions se trouve également exempt de phosphate ammonio-calcique insoluble $(PO^4)^2\ Ca^2\ (Az\ H^4)^2$. A cet effet, on a lavé le phosphate bicalcique obtenu, avec de l'eau alcoolisée, jusqu'à ce que sa dissolution dans l'acide azotique donne avec le nitrate d'argent une solution parfaitement limpide dénotant l'absence de toute trace de chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel, desséché dans l'exsiccateur, a été chauffé avec un peu de soude, il ne bleuit pas le tournesol.

Le phosphate ammonio-calcique soluble semblerait ne pas pouvoir exister en présence du chlorure de calcium, si l'on envisage la réaction suivante :

$$(PO^4)^2Ca(AzH^4)^2H^2 + CaCl^2 = (PO^4)^2Ca^2H^2 + 2\ AzH^4Cl.$$

Ces phosphates doubles doivent, du reste, être facilement *dissociés* dès que les conditions de leur formation n'existent plus.

Nous devons à ce sujet mentionner que M. le Pr Barthe, de Bordeaux, dans une note insérée dans le Bulletin de la Société chimique du 5 juin 1900, conclut qu'à l'exception du phosphate ammoniaco-magnésien PO^4MgAzH^4, les autres phosphates ammonio-terreux n'existeraient pas. Il n'a pu, en particulier, obtenir le phosphate ammonio-barytique, cité par Kippenberger, PO^4BaAzH^4 ; il a eu seulement du phosphate bibarytique.

CHAPITRE VI

§ 1. *Considérations générales sur la préparation des phosphates calciques par action de l'ammoniaque sur le chlorhydrophosphate de calcium.*

Nous pouvons considérer la poudre d'os calcinés comme formée exclusivement de phosphate tricalcique et de carbonate de calcium, en négligeant à dessein les substances étrangères qui n'ont rien à voir dans l'opération.

Si à cette poudre d'os calcinés nous ajoutons de l'acide chlorhydrique, puis de l'eau, le tout en proportion convenable pour arriver à une solution complète, nous obtenons, après filtration, un liquide qui renferme un mélange de chlorure de calcium et de phosphate monocalcique provenant, partie du carbonate de calcium dont l'acide carbonique s'est dégagé, partie du phosphate tricalcique qui s'est décomposé en chlorure de calcium et phosphate monocalcique combinés à une quantité inconnue d'acide chlorhydrique.

Nous avons donc en présence, chlorure de calcium et chlorhydrophosphate monocalcique dissous dans l'eau, et un léger excès d'acide chlorhydrique. Il n'y a pas à s'arrêter sur cet acide chlorhydrique en excès, car, pour simplifier ces explications, nous pourrions partir directement du chlorhydrophosphate neutre, c'est-à-dire, donnant immédiatement un précipité permanent de phosphate bicalcique avec les premières gouttes d'ammoniaque.

Si dans cette solution, nous versons, par petites quantités, de l'ammoniaque, étendue ou non, nous saturons tout d'abord l'acide en excès et nous voyons apparaître un précipité gélatineux qui se redissout complètement et rapidement.

Supposons que nous soyons arrivé à la saturation complète de l'acide en excès; à ce moment nous avons dans la liqueur :

Chlorure de calcium;
Chlorhydrophosphate monocalcique;
Et chlorure ammonique.

Continuons à ajouter de l'ammoniaque par petites por-

tions ; il se produit comme précédemment un précipité *gélatineux* qui ne disparaît plus en tant que précipité, mais qui, par agitation, prend rapidement une *structure cristalline*.

Que s'est-il passé ? — Au point de contact de la liqueur et de l'ammoniaque, celle-ci se trouvant en excès s'est combinée en partie au chlore du chlorhydrophosphate monocalcique et du chlorure de calcium, d'où formation de phosphate tricalcique. Ce dernier, en présence du phosphate monocalcique, se transforme en phosphate bicalcique cristallisé, comme nous l'avons prouvé expérimentalement.

Cette réaction se produit tant qu'il y a dans la liqueur du phosphate monocalcique, c'est-à-dire tant que la *liqueur reste acide*.

En fin d'opération, c'est-à-dire quand la liqueur est à peu près *neutre*, la quantité d'acide phosphorique restant en solution est très minime (phosphate bicalcique dissous). Si à ce moment on ajoute un excès d'ammoniaque, on le précipite en totalité à l'état de phosphate gélatineux.

On démontre de la manière suivante que tout l'acide phosphorique est précipité. On filtre la liqueur renfermant un excès d'ammoniaque et l'on y ajoute une petite quantité de phosphate monoammonique dissous : on a immédiatement un précipité par réaction du chlorure de calcium en excès sur l'ammoniaque. Cela démontre que la liqueur ne renfermait pas de phosphate d'ammoniaque en fin d'opération. En effet le phosphate d'ammoniaque et le chlorure de calcium ne peuvent se rencontrer dans une liqueur sans donner naissance à du chlorure d'ammonium et à du phosphate de calcium.

Si l'on versait d'un seul coup et sans agiter, un excès d'ammoniaque dans la solution chlorhydrique des os, la majeure partie du phosphate précipité serait du phosphate tricalcique, ce qui est logique, puisque la deuxième partie de la réaction ne pourrait pas s'effectuer.

---

§ 2. *Préparation du phosphate tricalcique*.

Ce qui précède nous permet d'indiquer que le phosphate tricalcique doit se préparer, non comme l'indique le Codex, mais de la manière suivante.

Dans de l'ammoniaque étendue, et en quantité suffisante pour qu'il y en ait un excès à la fin de l'opération, on verse une solution à 1/10 de liqueur chlorhydrique des os (pour avoir un produit pur, dissoudre dans HCl : phosphate tricalcique pur 8.72, carbonate de chaux précipité pur 1.22). Après complète précipitation, la liqueur étant encore très ammoniacale, on chauffe le mélange à l'ébullition. Le lavage du précipité est fait par décantation jusqu'à disparition de toute trace de chlorure. On dessèche à l'étuve à eau.

Ce sel soumis à l'analyse a donné des résultats exacts. Si on chauffe au chalumeau, dans un creuset de platine, 2 gr. de ce phosphate, on constate une perte de 0 gr. 365. Analysé sous cet état, on a trouvé pour 1 gramme :

Oxyde de calcium.....	0,542
Anhydride phosphorique..	0,428

Ces chiffres ne concordent plus avec la composition centésimale du phosphate tricalcique ; il y a en particulier perte

notable de P^2O^5, comme avec le phosphate tricalcique que l'on a fait bouillir dans l'eau. Les résultats trouvés permettent cependant d'admettre que le phosphate *calciné* a une composition analogue à celle de l'apatite calcaire dans laquelle le chlorure de calcium serait remplacé par de l'oxyde de calcium : $[(PO^4)^2 Ca^3]^3 CaO$.

Dans la préparation du phosphate tricalcique, telle que nous venons de l'indiquer, s'effectue la réaction suivante :

$$(PO^4)^2 CaH^4 . 2 CaCl^2 + 4 Az H^3 = (PO^4)^2 Ca^3 + 4 AzH^4Cl.$$

Si l'on opère d'une façon inverse, en n'ajoutant l'ammoniaque que par portions successives, en quantité calculée, et en agitant, la réaction devient :

$$(PO^4)^2 CaH^4 . 2 CaCl^2 + 2 AzH^3 = (PO^4)^2 Ca^2 H^2 + 2 AzH^4Cl + CaCl^2$$

M. Cornélis a signalé également (1) cette particularité dans une note de pharmacie pratique relative au mode opératoire indiqué par le Codex pour la préparation du phosphate tricalcique.

Suivant cet auteur, on obtient, soit du phosphate tricalcique, soit du phosphate bicalcique, soit un mélange des deux sels, suivant l'état de dilution des liqueurs et la façon plus ou moins rapide d'ajouter l'ammoniaque ; avec l'ammoniaque diluée la précipitation du phosphate tricalcique n'a pas lieu, il se forme uniquement et immédiatement du phosphate bicalcique, enfin le phosphate gélatineux se transforme en phosphate bicalcique sous l'action des acides dilués.

(1) *Journal de Ph. et de Chim.*, 5e série. T. XIII, 1886.

Pour nous, ce ne sont pas ces précautions pratiques qui peuvent résoudre la question, mais plutôt les conclusions plus précises qui découlent de nos essais volumétriques. Avec le procédé si défectueux du Codex, l'obtention du phosphate bicalcique n'est pas l'exception, mais la règle ; le phosphate tricalcique formé se trouvant en présence d'un excès de chlorhydrophosphate de calcium, c'est-à-dire de phosphate monocalcique, passe à l'état de phosphate bicalcique. En milieu ALCALIN on aura toujours du phosphate tricalcique : en milieu *acide ou neutre*, toujours du phosphate bicalcique : quant à la transformation du phosphate gélatineux, nous avons montré comment elle s'effectuait. L'indication du Codex de porter à l'ébullition pendant une minute a seulement pour but de donner de la cohésion au précipité.

Si nous lavons les deux phosphates obtenus dans ces deux modes différents de précipitation jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus de chlore (le précipité obtenu par le nitrate d'argent est soluble dans l'acide azotique et même dans l'acide acétique), on remarque que l'azotate d'argent donne un précipité beaucoup plus abondant dans les eaux mères du phosphate bicalcique que dans celles du phosphate tricalcique ; il est donc facile de distinguer ainsi ces deux phosphates rien que d'après leur solubilité dans l'eau.

Le phosphate tricalcique obtenu est en lames minces transparentes ; si on le chauffe avec de l'ammoniaque maintenue en excès pendant tout le temps de l'ébullition, il se transforme en un corps qui après disparition de toute trace d'ammoniaque est d'une insolubilité complète et dont les eaux de lavage ne précipitent plus par l'azotate d'argent.

Les conditions dans lesquelles s'effectue la précipitation du phosphate bicalcique nous donnent, en partant directement des os calcinés, un mode *rationnel* de préparation, dont nous n'avons plus qu'à décrire la technique opératoire.

Les résultats de l'analyse nous montreront que le produit ainsi obtenu n'est pas un simple accident de préparation.

En effet il se produira *exclusivement* du phosphate bicalcique tant qu'il y aura du phosphate monocalcique dans la liqueur. Si l'on dépasse ce point et qu'à la fin de la précipitation il se forme du phosphate tricalcique, cela tient à l'action de l'ammoniaque sur le phosphate bicalcique dissous ou précipité. Il sera facile, à ce moment, de faire disparaître cette petite quantité de phosphate tricalcique, en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique dilué ou mieux un peu de solution de phosphate monocalcique.

---

§ 3. *Préparation du phosphate bicalcique.*

$(PO^4)^2\ Ca^2\ H^2, 4\ H^2\ O = 344.$

On prend :

Os calcinés pulvérisés	1 kilog.
Acide chlorhydrique à 1,17	1.454 grammes.
Ammoniaque liquide à 0,925	442 »

On délaye la poudre d'os avec de l'eau chaude, de manière à en faire une bouillie épaisse, bien homogène, à laquelle on ajoute en plusieurs fois la quantité d'acide chlorhydrique indiquée. Lorsque la réaction est terminée, on

ajoute environ trois litres d'eau chaude : le sel formé se dissout et la liqueur devient à peu près limpide.

On verse dans une terrine la solution chlorhydrique filtrée et amenée au volume de dix litres ; on ajoute ensuite l'ammoniaque, préalablement étendue de vingt fois son poids d'eau.

La liqueur qui surnage le précipité de phosphate bicalcique doit, à la fin de l'opération, être encore faiblement acide et donner un trouble très léger par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque.

Le précipité, recueilli sur un linge mouillé, est lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage, acidulées par l'acide nitrique, ne précipitent plus par le nitrate d'argent ; on le dessèche ensuite rapidement à l'air ou à l'étuve entre 40 et 50° ; une température trop élevée lui enlèverait les 4 molécules d'eau qu'il doit conserver.

Ce phosphate bicalcique est en poudre blanche, brillante, à structure cristalline, ne présentant au microscope aucune trace de phosphate tricalcique amorphe.

L'emploi de l'acide chlorhydrique du commerce dans la préparation ne présente aucun inconvénient. Le sel obtenu ne peut en effet contenir de produits arsenicaux, puisque la solution à précipiter doit demeurer toujours acide.

On peut également préparer le phosphate bicalcique par le même procédé, en partant du phosphate de chaux précipité des pharmacies. Le calcul montre que 1 kg. de ce sel exigera 1 kg. 368 d'acide chlorhydrique et 0 kg. 507 d'ammoniaque.

§ 4. — *Détermination de la quantité d'ammoniaque nécessaire à la préparation.*

La détermination expérimentale de la quantité d'ammoniaque à ajouter à la liqueur chlorhydrique des os, pour former du phosphate bicalcique, ne peut être effectuée par un simple dosage acidimétrique.

L'acidité de cette liqueur est due :

1° A l'acide chlorhydrique qui a pu être employé en excès ;

2° Au phosphate monocalcique, dont il faut saturer la deuxième fonction acide.

La première acidité se détermine au moyen d'une solution $\frac{n}{10}$ d'ammo. en présence de la teinture de cochenille.

La seconde, par le dosage, à l'aide de la solution titrée d'urane, de l'acide phosphorique total, dont le poids est transformé en liqueur $\frac{12}{10}$ d'ammo.

Les résultats obtenus sont exacts.

Pour éviter le dosage direct de l'acide phosphorique, cette méthode peut être simplifiée et réduite au dosage de l'acide en excès et à la détermination indirecte de l'acidité totale. On verse dans la liqueur chlorhydrique des os, un excès de Liq. $\frac{n}{10}$ d'ammo.; à un certain volume de cette solution on ajoute un excès de s. $\frac{n}{10}$ d'acide chlorhydrique; on dose par la s. $\frac{n}{10}$ d'ammo. l'excès d'acide employé et on en déduit l'acidité totale. En prenant la moitié de la différence entre les deux acidités ainsi obtenues, on a, avec exactitude, la quantité d'ammoniaque correspondant au phosphate monocalcique.

§ 5. ***Détermination de la formule du phosphate bicalcique cristallisé préparé par le procédé décrit.***

Le phosphate bicalcique analysé a été préparé par la formule suivante :

Phosphate tricalcique pur.....	8g72	représentant
Carbonate de calcium précipité pur	1.22	10 gr. d'os calcinés.
Acide chlorhydrique pur.....	14.80	
Liqueur normale d'ammoniaque...	56cc.2	

Dans le phosphate bicalcique ainsi obtenu on a dosé la chaux à l'état de sulfate de calcium et l'anhydride phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Le dosage de l'eau a été effectué par transformation du phosphate bicalcique en pyrophosphate. Pour cela on a chauffé le phosphate dans un creuset de platine, vers 200° il a perdu son eau de cristallisation ; en portant la température jusqu'au rouge, l'eau de constitution a été chassée à son tour, comme l'eût été toute base volatile, et l'on a obtenu un résidu de pyrophosphate de calcium suivant l'équation :

$$(Po^4)^2\ Ca^3\ H^3\ 4\ H^2\ o = P^2\ o^7\ Ca^2 + 5\ H^2\ o$$

Résultats : Prise d'essai.....	1 gr.
Pyrophosphate obtenu....	0,7392
Soit en eau.....	0,0826

Le chiffre théorique est 0,2616.

La transformation du phosphate bicalcique en pyrophosphate est un moyen d'analyse qui peut permettre d'apprécier rapidement son degré de pureté.

La moyenne de deux analyses a donné les résultats suivants :

	QUANTITÉS	
	Trouvées	Théoriques
Acide phosphorique	41,11	41,28
Oxyde de calcium..	32,54	32,56
Eau.....	26,10	26,16
$(PO^4)^2\,Ca^2\,H^2.\,4\,H^2O$	99,75	100 »

L'analyse a prouvé que le sel obtenu est exempt de phosphate tricalcique, de fer et de sel ammoniacal.

A. — *Action de l'eau de chaux titrée sur le phosphate monocalcique en solution.*

A l'ammoniaque dont nous nous sommes servi pour opérer la précipitation du phosphate bicalcique, on peut substituer l'eau de chaux.

En effet, en précipitant lentement et incomplètement (c'est-à-dire sans arriver à l'alcalinité) le phosphate monocalcique en solution ou la liqueur chlorhydrique des os, soit par l'eau de chaux, soit même par un lait de chaux, on obtient également du phosphate bicalcique suivant l'équation :

$$(Po^4)^2\,Ca\,H^4 + Ca\,O = (PO^4)^2\,Ca^2H^2 + H^2O$$

Nous allons étudier cette réaction.

Dans une série de tubes témoins contenant 5 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de phos. monoc., versons successivement et progressivement de l'eau de chaux titrée contenant 1 gr. 369 de CaO par litre par fractions de 2 cc., depuis 1 cc. jusqu'à 25 cc., ce dernier volume étant nécessaire pour la précipitation totale.

Nous constatons que, dans ces conditions, le précipité ne devient permanent qu'après avoir versé 1 cc. 2 de solution de chaux titrée. Nous obtenons ensuite d'emblée, du phosphate bicalcique jusqu'à 14 cc. environ, ce qui doit être et n'a pas lieu avec l'ammoniaque.

Au delà, nous avons atteint la limite de formation du phosphate bicalcique et il ne se précipite plus que du phosphate tricalcique par suite de la saturation complète de la molécule P^2O^5.

Après filtration, la liqueur donne la laque verte dès la première goutte d'urane, elle ne contient donc plus d'acide phosphorique. Le précipité obtenu correspond, en effet, à 9 cc. 1 de sol. N. d'urane.

---

§ 6. *Action du carbonate d'ammoniaque sur le phosphate monocalcique.*

Si l'on ajoute à une molécule de phosphate monocalcique une molécule de carbonate d'ammoniaque, les deux corps étant en solution diluée, il se forme immédiatement un précipité, sans production d'acide carbonique. Ce précipité n'est pas du phosphate bicalcique; au bout de quelques

instants on voit se produire, en effet, une autre réaction. Des bulles gazeuses d'acide carbonique se dégagent du précipité et celui-ci se transforme successivement en un précipité cristallin de phosphate bicalcique.

Lorsque cette transformation est complète, l'acide carbonique cesse de se produire même après l'addition d'un acide fort, lequel ne fait que dissoudre le phosphate bicalcique.

Dans cette réaction curieuse, qu'il était intéressant de signaler, il se produit d'abord du carbonate calcique, ce qui a toujours lieu lorsqu'on verse un carbonate soluble dans un sel de chaux soluble. Ce précipité de carbonate calcique réagit ensuite sur le phosphate monocalcique en donnant du phosphate biammonique soluble et du phosphate bicalcique qui se dépose (1).

De cette expérience découlent les deux équations suivantes qui expliquent la formation lente du phosphate bicalcique et le dégagement d'acide carbonique :

$$(PO^4)^2CaH^4 + Co^3(AzH^4)^2 = 2\ (PO^4.AzH^4H^2) + Co^3Ca$$

$$4\ (PO^4AzH^4H^2) + 2\ Co^3Ca = (PO^4)^2Ca^2H^2 + 2[PO^4(AzH^4)^2H] + 2\ Co^2 + 2\ H^2O$$

(1) Cette transformation du carbonate calcique en phosphate bicalcique au contact d'une solution de phosphate monocalcique peut être mise en évidence par l'expérience suivante :

Précipitons une solution de chlorure de calcium par une solution de carbonate d'ammoniaque (qu'il faut éviter de mettre en excès) et déposons sur une lamelle de verre une parcelle du carbonate calcique ainsi obtenu et préalablement lavé par décantation. Si nous y ajoutons une goutte de solution de phosphate monocalcique, nous voyons, par l'examen microscopique, que les vésicules de carbonate calcique disparaissent entièrement en se dissolvant dans le phosphate monocalcique pour faire place assez rapidement à des cristaux de phosphate bicalcique. Des bulles de gaz carbonique se forment au sein de la préparation.

L'acide phosphorique se partage donc en deux parties égales.

Ces faits peuvent se confirmer de la façon suivante :

Si l'on fait agir sur 5 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de phos. monoc., un volume de 5 cc. de sol. $\frac{n}{10}$ de carbonate d'ammoniaque et que l'on sépare par filtration le précipité de la liqueur, on constate par le titrage à l'urane qu'ils renferment l'un et l'autre la moitié de l'acide phosphorique total. On voit aussi qu'en ajoutant un excès de carbonate d'ammoniaque au phosphate monocalcique, on obtient du phosphate tricalcique, ce qui doit être, la quantité qui correspond à la formation du phosphate bicalcique se trouvant dépassée.

Le volume d'acide carbonique dégagé a été déterminé en effectuant l'expérience indiquée, dans un petit ballon. Au bout de quatre jours la réaction était terminée. Le gaz dissous dans les liqueurs a été chassé alors par l'ébullition. L'acide carbonique total, recueilli sur le mercure, occupait un volume de 10 cc., au lieu de 11 cc. 1, chiffre théorique. Ce résultat suffit pour démontrer l'exactitude de la réaction.

Le carbonate d'ammoniaque agit donc sur la liqueur chlorhydrique des os, de la même manière que l'ammoniaque, à la condition d'opérer dans les deux cas avec des solutions diluées.

---

§ 7. ***Préparation du phosphate bicalcique par action du carbonate d'ammoniaque sur la liqueur chlorhydrique des os.***

Préparons :

1° Une solution chlorhydrique des os au dixième en

dissolvant 100 gr. de poudre d'os calcinés dans 148 gr. d'acide chlorhydrique (chiffre théorique), et amenant la solution filtrée au volume de un litre;

2° Une solution avec 33 gr. de sesquicarbonate d'ammoniaque $(Co^3)^3\ (AzH^4)^4H^2$ et eau distillée Q. S. pour 660 cc.

Cette quantité de sesquicarbonate d'ammoniaque correspond théoriquement à la quantité d'ammoniaque liquide calculée dans notre premier procédé de préparation du phosphate bicalcique et aussi à l'acide chlorhydrique de la liqueur des os.

Si nous versons lentement la solution de carbonate d'ammoniaque à $\frac{1}{20}$ dans la solution chlorhydrique des os à $\frac{1}{10}$, nous observons les faits suivants. Les deux liqueurs étant ici moins diluées que précédemment, il se produit tout d'abord une effervescence tumultueuse due au déplacement de l'acide carbonique par l'acide de la solution chlorhydrophosphatique. La précipitation, qui est accompagnée d'un dégagement continu de gaz, se manifeste seulement lorsqu'on a versé le quart environ du volume de la solution de carbonate d'ammoniaque.

Si l'on examine au microscope, vers la fin de l'opération, le précipité obtenu, on voit qu'il est formé d'un mélange de phosphate bicalcique cristallisé et de masses réfringentes de carbonate calcique.

La transformation complète du carbonate calcique en phosphate bicalcique est opérée quand il n'y a plus de dégagement d'acide carbonique ; elle se fait rapidement.

Ce nouveau mode de préparation du phosphate bicalcique était à indiquer, car il nous a donné de très bons résultats.

§ 8. ***Mode de formation lente, sous cloche, du phosphate bicalcique cristallisé.***

Sous une cloche en cristal de cinq litres, à une tubulure et à bords rodés, reposant sur une plaque de verre dépoli, plaçons deux cristallisoirs en verre aussi larges que possible, superposés et séparés soit par deux lames de verre épais, soit par un trépied en verre.

Le cristallisoir inférieur renferme une solution de chlorhydro-phosphate de chaux préparée en saturant 250 cc. d'acide chlorhydrique dilué au dixième avec du phosphate tricalcique pur : la liqueur, additionnée d'eau, a été amenée après filtration à un volume de 500 cc.

Par un tube muni d'un entonnoir et d'un robinet, et fixé au moyen d'un bouchon en caoutchouc dans la tubulure de la cloche, nous introduisons chaque jour dans le cristallisoir supérieur 5 cc. d'ammoniaque pure, diluée au centième.

Au bout d'un certain temps, nous voyons se former, à la surface de la liqueur phosphatique, une croûte cristalline transparente, qui augmente graduellement d'épaisseur et finit par tomber au fond du cristallisoir, par son propre poids ; elle est constituée par du *phosphate bicalcique pur*. Cette réaction de surface est complète lorsque l'ammoniaque ajoutée, n'étant plus absorbée, devient perceptible à l'odorat par la tubulure de la cloche, soit au bout d'une quinzaine de jours environ. Pendant l'opération la cloche ne doit pas être soulevée.

La liqueur restant dans le cristallisoir, après avoir été

séparée des croûtes cristallines qui s'y sont déposées, ne donne finalement que les réactions du chlore, de l'ammoniaque et de la chaux et ne contient en dissolution que des traces de phosphate calcique.

Le phosphate bicalcique ainsi obtenu, au lieu d'être en poudre cristalline et opaque comme dans la préparation précédente, se présente au contraire en cristaux brillants, relativement volumineux, cohérents, transparents et dont la texture cristalline, à aspect légèrement micacé, est nettement visible à l'œil.

Ce phosphate bicalcique, s'étant formé à l'abri de toutes les souillures de l'atmosphère, est d'une grande pureté.

A la fin de l'opération les cristaux formés deviennent très fins et sont groupés en rosettes microscopiques, comme le phosphate bicalcique de certains dépôts urinaires ; les rosettes sont très brillantes si on les observe en lumière polarisée. C'est là un simple phénomène de diffusion dû à l'orientation des cristaux dans tous les sens.

Ce mode de formation et de cristallisation du phosphate bicalcique par l'action LENTE de vapeurs ammoniacales très diffusées, c'est-à-dire par réaction chimique avec emploi de liquides très dilués et mis progressivement en contact, était intéressant à signaler ; il conduit à des résultats exacts ; il donne en effet un orthophosphate bicalcique pur répondant à la formule $(PO^4)^2Ca^2H^2{}_4H^2O$. Un gramme nous a donné par calcination o gr. 7343 de pyrophosphate $P^2O^7Ca^2$, au lieu du chiffre théorique 0,7384.

CHAPITRE VII.

Examen cristallographique du phosphate bicalcique.

1° *Phosphate obtenu par précipitation.*

L'examen cristallographique du phosphate précipité montre que les cristaux qui le constituent sont homogènes et ont la forme de lamelles qui, vues en lumière naturelle, sont parfaitement transparentes, ce qui dénote leur grande pureté. Leurs contours ne sont pas assez identiques, d'un échantillon à l'autre, pour que l'on puisse mesurer leurs angles plans.

On constate, en lumière parallèle, que ces cristaux ne présentent aucun phénomène de polarisation, ce qui ne tient pas à leur trop faible épaisseur ; celle-ci serait en effet suffisante pour donner des teintes de polarisation si la lame était biréfringente. D'ailleurs le résultat n'est pas différent si l'on examine des paquets de lamelles empilées à plat les unes sur les autres, afin de donner une épaisseur plus forte.

Ces lamelles sont donc monoréfringentes ; elles ne peuvent être que des sections perpendiculaires à l'axe de substances à un seul axe, ou des sections quelconques de cristaux cubiques.

En lumière polarisée convergente on n'obtient aucune trace de croix noire, ni avec les lamelles isolées, ni avec les

lamelles en paquets. La petitesse des cristaux ne permet pas de donner des résultats plus précis.

Le phosphate bicalcique cristallisé est donc en lamelles d'apparence hexagonale, qui sont monoréfringentes en lumière polarisée parallèle ou convergente.

2° *Phosphate obtenu par diffusion sous cloche.*

Les cristaux de ce phosphate sont nets mais rarement complets. Les uns ont la forme de lamelles effilées, assez irrégulières, mal limitées, et sont terminés aux deux extrémités par des contours un peu arrondis ; ceci tendrait à prouver que leur mode de formation n'est pas propice à une bonne cristallisation. Les autres ont la forme de triangles dont deux côtés sont très nets, tandis que le troisième est effrangé et doit être la trace d'une cassure. Sur les bords des deux premiers côtés on aperçoit de petites facettes doubles, formant biseau ; on peut les considérer comme des fragments de cristaux complets que l'on trouve en plus petit nombre sous l'aspect de *grandes lamelles parallélogrammiques bordées par un biseau de facettes.*

Ces grandes lamelles sont fendillées comme si elles avaient été chauffées et refroidies brusquement ; elles sont extrêmement friables, ce qui tient sans doute à leur mode de formation par croûtes successives et fait qu'elles n'ont pu résister aux opérations de lixiviation et de dessiccation. Elles se montrent subdivisées en de nombreux petits cristaux qui se détachent facilement et constituent en se dispersant les fragments dont nous venons de parler. Pour ces motifs, nous avons dû nous borner à déterminer les caractères cristallographiques des lamelles d'après ces fragments.

En les examinant en lumière polarisée, on obtient des colorations très nettes, montrant que les extinctions se font suivant une direction qui diffère à la fois des contours des cristaux et de leurs bissectrices.

En lumière polarisée convergente, *M. Wyrouboff* a constaté l'existence de deux axes optiques dont il a pu mesurer l'écartement, qu'il a trouvé de 94° environ (dans l'huile) avec une bissectrice positive. Si l'on prend le plan perpendiculaire à cette bissectrice pour plus de symétrie, les bissectrices aiguës seront dans ce plan.

Ces résultats prouvent que le phosphate bicalcique que nous avons obtenu sous cloche, cristallise dans le système monoclinique, sous forme de lamelles parallélogrammiques aplaties et bordées par un biseau de facettes. Ces propriétés optiques sont celles de la Pharmacolite qui est l'arséniate correspondant à la variété de phosphate bicalcique naturel connue sous le nom de Brushite (1).

CHAPITRE VIII

Phosphate bicalcique en paillettes micacées.

M. *Portes* a présenté à la Société de Pharmacie de Paris, séance du 7 juin 1899, un échantillon de phosphate bical-

(1) (Dédié à M. Brush). Ce phosphate, qui contient 25 à 26 p. 100 d'eau, se trouve en masses concrétionnées, formées de petits cristaux aplatis, dans les gîtes de guano. Le guano lui-même est principalement un mélange d'ostéolite et de brushite avec carbonate de chaux, 11 p. 100 d'eau et des matières organiques.

cique cristallisé en paillettes micacées, qu'il obtient de la manière suivante :

1° Prendre 100 gr. de phosphate neutre de soude, les dissoudre dans deux litres d'eau distillée, porter à l'ébullition et aciduler alors, jusqu'à très légère réaction acide, par de l'acide acétique dilué.

2° Dissoudre d'autre part 65 gr. de chlorure de calcium fondu dans deux litres d'eau distillée, porter à l'ébullition et aciduler jusqu'à très légère acidité par l'acide acétique dilué.

3° Mélanger les liqueurs chaudes en versant le phosphate de soude dans le chlorure de calcium ; mettre alors le tout dans une étuve modérément chauffée, puis au bout de quelques heures laisser refroidir lentement.

Le précipité très léger, primitivement formé lors de l'affusion du phosphate dans le chlorure, se transformera au bout d'un certain temps en *paillettes micacées*, qui abondent même à la surface du liquide, augmentent ensuite de plus en plus et peuvent être facilement décantées, lavées et desséchées.

M. Portes fait remarquer que ce phosphate micacé est plutôt une curiosité de laboratoire qu'un produit devant remplacer le phosphate bicalcique du Codex, ce dernier étant plus rapidement soluble dans la quantité d'acide citrique indiquée par Falières. — Ce mode d'obtention se rapproche de celui indiqué par M. Guichard (1), mais ici l'opération est faite à froid avec l'acide acétique, qui paraîtrait préférable à tout autre acide.

1) *Union pharmaceutiqu*, 1881, p. 346.

A la suite de cette communication, nous avons procédé à l'analyse de ce phosphate micacé et indiqué à la Société de Pharmacie de Paris que les résultats obtenus étaient aussi satisfaisants qu'ils peuvent l'être avec un sel qui n'est pas chimiquement pur, la quantité d'eau de cristallisation étant inférieure, cependant, de un centième à la quantité théorique. Le sel de M. Portes ayant été précipité à l'ébullition doit renfermer, en effet, un peu moins d'eau de cristallisation. L'aspect micacé qu'il présente tient sans doute à ce que la substance est cristallisée en plaques, et que le clivage se voit parallèlement.

On observe le même effet, bien qu'à un moindre degré cependant, dans le phosphate que nous avons obtenu sous cloche, en plus gros cristaux, mais qui s'effleurissent à la longue et perdent alors leur transparence ainsi que leur éclat légèrement micacé.

Ces deux sels paraissent identiques entre eux ; ils cristallisent en effet, dans le système monoclinique, sous forme de lamelles clinorhombiques avec clivage. Notre sel a, nous l'avons dit, les caractères de la *brushite*, celui de M. Portes aurait plutôt ceux de la *métabrushite*, différence uniquement due à la quantité d'eau de cristallisation. Leur densité varie de 2 à 2,5.

Il est certain que les divers phosphates bicalciques que l'on peut obtenir ont, en tant qu'eau de cristallisation, une composition qui doit dépendre des conditions de leur formation, de la température d'abord et de l'état de dilution des liqueurs ensuite.

En appliquant, en effet, le *procédé de séparation des espèces par ordre de densité*, avec le tungstoborate de cad-

mium comme liqueur lourde, on a constaté que, dans le mode de formation sous cloche, par suite sans doute des conditions opératoires, les phosphates obtenus étaient plus ou moins hydratés ; on a pu même en effectuer un véritable triage en ajoutant goutte à goutte au réactif, au moyen d'une pipette, de la benzine, afin d'obtenir un corps flottant homogène.

CHAPITRE IX

Action de l'eau sur le phosphate bicalcique.

1° *Solubilité.* — Certains ouvrages indiquent que le phosphate bicalcique est insoluble dans l'eau, mais, d'après Pelouze et Dusart, il y serait soluble dans la proportion de 0 gr. 28 pour 1000.

Le phosphate bicalcique étant l'intermédiaire entre le phosphate monocalcique, très soluble, et le phosphate tricalcique, qui ne l'est pas, son insolubilité complète dans l'eau serait, en effet, une anomalie.

La détermination du coefficient de solubilité du phosphate bicalcique, effectuée de plusieurs manières, nous a donné les résultats suivants, qui ont varié avec le temps de contact. On a opéré, à la température de 15°, dans une série de carafes entièrement remplies, le même jour, d'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri de l'air.

Phosphate bicalcique pulvérisé, contact de 4 jours avec l'eau distillée et agitations fréquentes ; dosage effectué par

l'urane sur 100 cc. de solution filtrée. Résultat : acide phosphorique dissous (P^2O^5), 0 gr. 538 pour 1 litre, représentant 0 gr. 1304 de phosphate bicalcique à 4 molécules d'eau.

Phosphate bicalcique non pulvérisé ; on a obtenu, dans le même temps et dans les mêmes conditions, P^2O^5 = 0 gr. 0421, représentant 0 gr. 1272 de phosphate bicalcique à 4 aq.

Phosphate bicalcique pulvérisé, contact de 8 jours. — Un litre de la solution filtrée a été évaporé à siccité avec précaution. Le résidu obtenu par évaporation lente, examiné au microscope, est cristallisé en fines aiguilles et paraît exempt de globules amorphes de phosphate tricalcique ; le phosphate se serait donc dissous sans transformation chimique apparente. L'analyse du résidu donne, pour 1 litre de solution phosphatique, 0 gr. 027 d'oxyde de calcium et 0 gr. 069 d'anhydride phosphorique. Ces deux chiffres correspondent respectivement entre eux à 0 gr. 167 de phosphate bicalcique à 4 aq.

Le calcul montre qu'ils représenteraient 0 gr. 132 de phosphate bicalcique anhydre.

La même solution, examinée au bout de *16 jours de contact*, a donné pour le phosphate *pulvérisé* :

Acide phosphorique.....	0gr0695
Soit phosphate bicalcique.....	0 1683

Et pour le phosphate *non pulvérisé* :

Acide phosphorique.....	0gr0625
Soit phosphate bicalcique.....	0 1514

La pulvérisation augmenterait donc légèrement la solubilité du phosphate bicalcique cristallisé.

Après un *contact de trois mois*, la solution du phosphate bicalcique pulvérisé renferme par litre 0 gr. 072 d'anhydride phosphorique, représentant 0 gr. 1744 de phosphate bicalcique à 4 aq. et correspondant à 0 gr. 138 de phosphate bicalcique anhydre.

Ces dosages indiquent que la quantité de phosphate bicalcique dissous a toujours été en augmentant avec la durée du contact, qui paraît devoir être prolongé pendant un mois, en agitant la solution deux fois par jour.

Le coefficient de solubilité du phosphate bicalcique dans l'eau distillée serait donc, d'après nous, de $\frac{1}{5734}$ pour le sel à 4 aq., correspondant à $\frac{1}{7246}$ pour le sel anhydre.

Ces résultats diffèrent assez notablement de ceux indiqués par Pelouze et Dusart (0 gr. 280 pour 1000 p. d'eau ou $\frac{1}{3570}$).

2° *Action de l'eau et caractères de la solution.* — La solution de phosphate bicalcique faite à saturation dans l'eau distillée et filtrée donne un léger précipité par deux gouttes d'ammoniaque.

Si on la soumet à l'ébullition, elle se trouble avant d'atteindre la température de 100°, en donnant un précipité plus abondant qu'avec l'ammoniaque ; sa réaction à la cochenille est alors très légèrement acide ; le dépôt, vu au microscope, est en globules amorphes de phosphate tricalcique. La décomposition du phosphate bicalcique, à l'ébullition, en phosphates mono et tricalciques, est *complète*. Ce dédoublement du phosphate bicalcique a été indiqué par *Millot* ; il nous prouve ici, par ses résultats, qu'il y a eu dissolution. Le phosphate bicalcique dissous, étant facilement décelable par le léger précipité produit par l'ammo-

niaque, on a là un moyen, autre que le microscope, pour constater la présence du phosphate bicalcique dans le tricalcique.

La solution de phosphate bicalcique communique une teinte vineuse au papier de tournesol ; elle donne, avec deux gouttes de teinture de cochenille, une coloration légèrement violacée. En opérant dans les mêmes conditions, mais avec de l'eau distillée bouillie, la teinte de la cochenille est plus rose : la solution a donc une réaction *très légèrement alcaline*.

On a déterminé expérimentalement la quantité d'eau de chaux titrée nécessaire pour complète saturation de la solution précédente renfermant 0gr.072 d'anhydride phosphorique, et on a trouvé qu'il fallait 19 cc. 75 de solution de chaux dont 10 cc. saturent 3 cmc. 7 de $So^4 H^2 \frac{n}{10}$. La chaux, mise en présence de la solution aqueuse de phosphate bicalcique, sature donc la molécule de P^2O^5 et donne toujours d'emblée du phosphate tricalcique.

3° *Phosphate bicalcique anhydre, cristallisé, obtenu dans l'eau à 100°.* — Introduisons du phosphate bicalcique, en poudre cristalline, dans un long tube de verre contenant de l'eau distillée et scellons ensuite à la lampe. Chauffons ce tube très lentement au bain-marie, à la température de 100°, pendant deux heures, laissons refroidir et répétons cette opération chaque jour pendant un mois. Nous constatons que, par ces variations de température, la poudre cristalline de phosphate bicalcique est devenue cohérente et granuleuse, et qu'elle ne contient pas de phosphate tricalcique. Les cristaux obtenus n'ont plus les caractères apparents signalés précédemment ; ils ont pris la forme de lamelles

carrées ou rectangulaires, sans appartenir au système cubique, car ils polarisent la lumière. En lumière parallèle, les extinctions ne se font pas suivant les côtés du rectangle ou du carré, mais suivant leurs diagonales.

Ces caractères nouveaux donnent lieu de supposer que la composition du sel s'est modifiée. En effet, si on le transforme en pyrophosphate de calcium, on constate qu'il ne contient plus que son eau de constitution (6,62 p. 100). Il a donc perdu ses 4 molécules d'eau de cristallisation, pour passer à l'état de phosphate bicalcique anhydre. La solution contenue dans le tube n'est pas acide, elle possède une réaction neutre.

Par une *réaction inverse* de celle qui se produit en opérant sur la *solution filtrée*, nous voyons qu'en chauffant dans un tube scellé, à la température de 100°, maintenue pendant longtemps, un excès de phosphate bicalcique hydraté avec de l'eau, le phosphate monocalcique au contact du phosphate tricalcique reformera du phosphate bicalcique *anhydre*.

CHAPITRE X.

De la forme cristalline dans la transformation du phosphate bicalcique en pyrophosphate $P^2O^7Ca^2$.

Nous avons chauffé au rouge, dans un creuset de platine, du phosphate bicalcique cristallisé, obtenu sous cloche. La quantité de pyrophosphate obtenue a atteint le chiffre théo-

rique $P^2O^5Ca^3$ = 0 gr. 739 au lieu de 0 gr. 738 pour un gramme de phosphate bicalcique).

Ce pyrophosphate, examiné au microscope, paraît avoir conservé la forme cristalline du phosphate bicalcique d'où il provient. Cependant ce n'est plus un corps homogène ; il renferme des parties amorphes tout à fait identiques entre elles et des lamelles cristallines agissant sur la lumière polarisée. Celles-ci cependant sont excessivement friables et ont acquis, pour la plupart, une coloration brune très marquée qui les rend opaques ; quelques-unes sont légèrement transparentes, jaunâtres et réticulées.

L'action de la chaleur ne détruirait donc pas complètement la forme cristalline.

Pour résoudre l'anomalie apparente que présente cette constatation et étant donné la difficulté d'examiner une série de produits formés à des températures de plus en plus élevées, nous avons chauffé ce pyrophosphate au chalumeau à gaz, pendant plusieurs heures. Comme précédemment, la désagrégation n'a pas été complète ; la forme cristalline a résisté à cette nouvelle calcination.

Ces résultats tendraient à prouver qu'il s'est produit un véritable phénomène de *pseudomorphose*.

Le pyrophosphate, ne pouvant subir la fusion ignée, a conservé en partie la forme de son sel d'origine, tout en changeant de composition chimique.

DEUXIÈME PARTIE

Action de l'acide carbonique, sous pression, sur les phosphates de calcium.

a. Préliminaires. — L'acide carbonique en solution aqueuse peut dissoudre les phosphates bi et tricalciques en les transformant comme le font les acides. Avant d'indiquer les expériences originales que nous avons effectuées pour étudier cette action chimique pleine d'intérêt, nous énumérerons les recherches qui ont été faites antérieurement sur le même sujet; elles comportent, du reste, un petit nombre d'indications.

« Les acides dissolvent facilement le phosphate tricalcique; l'acide carbonique lui-même opère cette dissolution et ce fait est très important au point de vue de l'assimilation des phosphates par les plantes (1).

« D'après Warington (2), une partie de phosphate tricalcique se dissout dans 1788 parties d'eau saturée de gaz carbonique sous la pression normale, à dix degrés. « La présence du carbonate de calcium dans l'eau chargée

(1) *Dict. chim.* de Wurtz.
(2) *Journ. Chem. Soc.*, t. IV, p. 196, IX, p. 80.

« d'acide carbonique diminue considérablement la solu-
« bilité du phosphate. »

« La solution de phosphate tricalcique dans l'eau chargée
« d'acide carbonique est légèrement acide. Elle est préci-
« pitée par l'ammoniaque et par la chaleur. Soumise à
« l'évaporation lente, elle abandonne une pellicule cristal-
« line de phosphate bicalcique mélangé de carbonate, puis
« du triphosphate $PO^4)^3Ca^4.H$, en agrégations sphéroï-
« dales et finalement du phosphate tricalcique ; la solution
« restante est alcaline » (1).

D'après Pelouze et Dusart, mille parties d'eau chargée d'acide carbonique dissolvent 0 gr. 66 de phosphate bicalcique.

Au sujet de cette dernière donnée, nos résultats ont été sensiblement les mêmes en opérant de la façon suivante.

On a laissé dégager, pendant douze heures, un courant d'acide carbonique dans de l'eau distillée tenant en suspension du phosphate bicalcique pur et pulvérisé, en ayant soin d'agiter fréquemment.

La liqueur filtrée a donné à l'analyse 0 gr. 265 de P^2O^5, soit 0 gr. 642 de $(Po^4)^2Ca^2H^3.4\,H^2O$, pour un litre de solution carbonique.

La même expérience a été répétée avec du phosphate bicalcique anhydre. La quantité de P^2O^5 tenu en dissolution a été de 0 gr. 3036 correspondant à 0 gr. 582 de phosphate bicalcique.

En présence de ces résultats, il nous a paru plus intéressant et plus avantageux d'étudier l'action de l'acide carbo-

(1) Warington. — E. Pelouze et Dusart, *Compt. Rend. Ac. Sc.*, t. LXVI p. 1327.

nique, non plus à la pression normale, mais à des pressions plus élevées, afin de nous rendre compte de l'accroissement de solubilité. Si cette action a été ébauchée par Warington, Pelouze et Dusart, pour le phosphate tricalcique, à la pression normale, elle reste intacte pour le phosphate bicalcique.

b. Appareils sparklets. — Les conditions matérielles où nous nous trouvions ne nous permettant pas de pouvoir manier l'acide carbonique sous pression, pour le faire agir dans un espace limité, nous avons été amené à utiliser pour nos expériences les *appareils sparklets* que l'on trouve dans le commerce.

Ces appareils-sparklets nous ont été d'une très grande commodité dans le cours de nos essais, qu'ils ont facilités et souvent simplifiés. Ils constituent pour le chimiste de véritables instruments de laboratoire, très pratiques en maintes circonstances, qui lui permettent d'avoir constamment sous la main des quantités dosées d'anhydride carbonique. Ils nous ont permis de réaliser, sous pression, l'accroissement de solubilité des phosphates calciques dans l'acide carbonique. La proportion des éléments dissous étant ainsi augmentée, leur analyse est devenue possible ; cette analyse nous fournira, sur leur nature et leur mode de groupement, de très intéressantes indications.

L'acide carbonique liquéfié, destiné au fonctionnement de ces appareils, est contenu dans de petits récipients ovoïdes, en acier très résistant, connus sous la désignation de *sparklets*. Il en existe de deux dimensions, qui renferment exactement 2 gr. 20 ou 4 gr. 40 d'anhydride carbonique à la pression de 58 atmosphères. Dans les récipients sur lesquels ils sont adaptés, l'eau à gazéifier occupe

un volume de 35 ou de 65 centilitres, suivant la dimension.

Pour la commodité de nos recherches, nous avons muni d'un manomètre la boule de ces appareils, et opéré généralement avec les sparklets à 4 gr. 40 d'anhydride carbonique.

I. *Action de l'anhydride carbonique sur le phosphate bicalcique.*

Les expériences dont les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous, ou plus loin, ont été effectuées en mettant dans les appareils sparklets 4 gr. de phosphate bi ou tricalcique pulvérisé, avec 650 cc. d'eau distillée préalablement bouillie.

Grâce à une modification dans la disposition des soupapes, nous avons pu charger le même appareil successivement avec un nombre variable de sparklets, qui a été de cinq au maximum, ce qui nous a permis d'atteindre la pression finale de 13 kilog. On a fait varier également la durée du contact, c'est-à dire de l'expérience.

La quantité d'anhydride phosphorique contenue dans la liqueur a été dosée par l'urane, après filtration rapide, dès le démontage de l'appareil, soit dès la décompression. La filtration au papier est un bon moyen pour séparer dans les eaux gazeuses, l'acide carbonique en excès ; le papier à filtrer arrête les bulles gazeuses qui se dégagent à l'extérieur.

Les résultats trouvés ne dépendent pas de la quantité d'anhydride carbonique, ce gaz s'étant toujours trouvé en

excès. La quantité absorbée par le sel, c'est-à-dire entrée en combinaison, est assez minime pour ne pas modifier sensiblement la pression initiale qui a, pour ainsi dire, été constante jusqu'à la fin.

L'acide carbonique agit de deux façons : soit chimiquement, soit par sa tension, bien que la quantité de P^2O^5 dissous ne soit pas proportionnelle à cette tension.

La durée du contact des éléments mis en présence joue un grand rôle dans les résultats, et peut-être aussi la *détente* qui se produit au moment de la décompression.

Il n'a pu être tenu compte de la température, très variable forcément dans une même expérience ; il ne s'agit du reste ici que d'interpréter des réactions chimiques et non d'établir des coefficients de solubilité.

Cela explique pourquoi l'expérience n° 8, effectuée au mois de juillet, par une température de 28°, donne des résultats moins élevés que l'expérience n° 7, effectuée le 20 mars.

Il y a lieu de remarquer que la quantité *maxima* d'acide phosphorique contenue dans un litre de solution carbonique de phosphate bicalcique a atteint, dans nos expériences, 0 gr. 806 à la pression de 12 kilog., correspondant à 1 gr. 952 de phosphate bicalcique.

Ce résultat nouveau, très intéressant, est trois fois plus élevé que ceux obtenus à la pression normale (1).

(1) **Emploi médical de la solution de carbonophosphate de calcium** (*Eau gazeuse ferrée*).

La solution carbonique de phosphate bi ou tricalcique est dépourvue de saveur ; grâce à l'acide carbonique qu'elle contient et qui y joue un rôle stérilisant, elle peut se conserver très longtemps sans s'altérer, et beaucoup plus facilement que les solutions de chlorhydrophosphate de chaux qui,

Dosage de P^2O^5 dans les solutions carboniques de phosphate bicalcique obtenues dans les appareils Sparklets.

N^os	DATE des DOSAGES	NOMBRE de Sparklets employés	NOMBRE de jours de contact 1)	PRESSION finale en kilog	P^2O^5 par litre	PHOSPHATE bicalcique correspondant à P^2O^5
1	6 octobre 1899	1	2	3	0gr 386	0gr 934
2	9 février 1900.....	1	12	3	0 618	1 497
3	9 octobre 1899.....	2	3	6	0 457	1 109
4	11 février 1900.....	2	4	6	0 486	1 178
5	2 mars »	3	17	8	0 778	1 884
6	1er juin »	3	14	11	0 620	1 502
7	20 mars »	5	15	12	0 806	1 952
8	16 juillet »	5	15	13	0 653	1 280

rapidement envahies par les moisissures; ont en outre une saveur désagréable.

Ces considérations permettent l'emploi en médecine du phosphate bicalcique en solution carbonique au millième que l'on peut préparer dans des appareils sparklets ou d'après la formule suivante :

Phosphate bicalcique pulvérisé.....	o gr. 5o
Sirop d'écorce d'orange amère.....	3o
Eau de seltz.....	5o centilitres.

La réaction est complète au bout de quarante-huit heures environ.

Ainsi présenté, ce médicament est bien accueilli des malades; son efficacité a été appréciée par les médecins qui ont bien voulu, depuis trois ans, l'employer dans leur pratique hospitalière sous le nom d'*eau gazeuse phosphatée*.

(1) La durée du contact pourrait être notablement diminuée en adoptant un dispositif qui permette une agitation continue.

Examen de la solution carbonique de phosphate bicalcique obtenue sous pression.

La solution carbonique de phosphate bicalcique est légèrement alcaline à la cochenille ; abandonnée à l'air, dans un cristallisoir, après filtration, on voit au bout d'un temps assez court se déposer un précipité cristallin qui adhère aux parois du vase et se forme à la surface du liquide. La solution est alors sensiblement neutre.

Si l'on agite la liqueur dans une éprouvette, le précipité cristallin se forme au sein du liquide avec une plus grande rapidité.

Une goutte d'ammoniaque suffit pour déterminer un précipité dans la solution.

Le dépôt cristallin obtenu à froid est soluble dans les acides sans effervescence. L'examen microscopique démontre, du reste, qu'il ne renferme certainement pas de carbonate calcique ; ce dernier, en effet, sous ses deux formes (calcite, aragonite) est un des corps les plus bi-réfringents que nous connaissions ; or, la substance est extrêmement peu bi-réfringente. Sa cristallisation dans le système clinorhombique démontre, comme l'analyse quantitative, que c'est du phosphate bicalcique. La neutralité de la liqueur démontrerait l'absence de phosphate monocalcique.

Cette réaction n'avait pas encore été étudiée, nous la compléterons ultérieurement en définissant l'état sous lequel le phosphate bicalcique peut se maintenir en solution. Elle nous donne *un moyen d'obtenir le phosphate bicalcique dans un grand état de pureté* et bien cristallisé.

II. *Action de l'anhydride carbonique sur le phosphate tricalcique en présence de l'eau.*

Les expériences indiquées ci-dessous ont été faites comme les précédentes, mais en substituant au phosphate bicalcique du phosphate tricalcique pur et amorphe, desséché à l'air.

Elles démontrent que le phosphate tricalcique est attaqué par l'acide carbonique ; on ne peut pas dire qu'il s'y dissolve au sens propre du mot, car, là encore, nous sommes en présence d'une véritable décomposition chimique.

Nous devons remarquer que la quantité de P^2O^5 en solution n'a jamais atteint, même après un long contact, les chiffres donnés avec le phosphate bicalcique. La réaction, comme nous le verrons, se trouve limitée par la formation du bicarbonate calcique :

Dosage de P^2O^5 dans les solutions carboniques de phosphate tricalcique, obtenues dans les appareils Sparklets.

Nos	DATES des ANALYSES	NOMBRE de Sparklets employés	NOMBRE de jours de contact	PRESSION finale en kilog.	P^2O^5 par litre	PHOSPHATE bicalcique correspondant à P^2O^5	PHOSPHATE tricalcique correspondant à P^2O^5
1	12 février 1900.	1	2	3	0,118	0,286	0,238
2	2 mars »	1	8	3	0,181	0,437	0,394
3	23 février »	2	13	6	0,306	0,740	0,667
4	27 » »	3	2	8	0,228	0,555	0,500
5	2 mars »	3	3	8	0,257	0,662	0,560
6	26 avril »	4	30	11	0,496	1,201	1,082

Examen de la solution carbonique de phosphate tricalcique obtenue sous pression.

La dissolution carbonique de phosphate tricalcique a été trouvée alcaline à la cochenille, aussi bien avant qu'après filtration.

Cette solution filtrée, mise dans un cristallisoir et abandonnée à l'air, ne tarde pas à se troubler. A la surface du liquide, se forme une croûte d'apparence amorphe, mais qui, examinée au microscope, apparaît formée de phosphate bicalcique, en lamelles clinorhombiques, mélangé de carbonate calcique ; ce dernier n'existe pour ainsi dire pas dans le dépôt rassemblé au fond du cristallisoir presque uniquement constitué par du phosphate bicalcique.

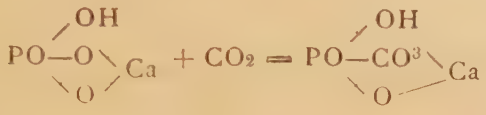
III. *Composition chimique des solutions carboniques de phosphates calciques. Analyse des sels dissous.*

Avant de poursuivre nos recherches sur l'action de l'acide carbonique sur les phosphates calciques, il nous paraît indispensable d'indiquer de quelle manière nous croyons pouvoir formuler et envisager les réactions qui doivent s'accomplir.

1° *Solution carbonique de phosphate bicalcique.*

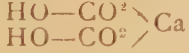
Nous admettrons dès maintenant que la solution carbonique de phosphate bicalcique renferme en combinaison de

l'anhydride carbonique et du phosphate bicalcique ; cette combinaison que nous appellerons CARBONOPHOSPHATE CALCIQUE se formerait d'après la réaction suivante où nous avons dédoublé la formule des éléments en présence :

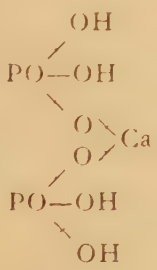


Carbonophosphate calcique.

La formation de ce carbonophosphate et sa formule nous paraissent pouvoir être expliquées de la façon suivante. On obtient tout d'abord du bicarbonate de calcium :



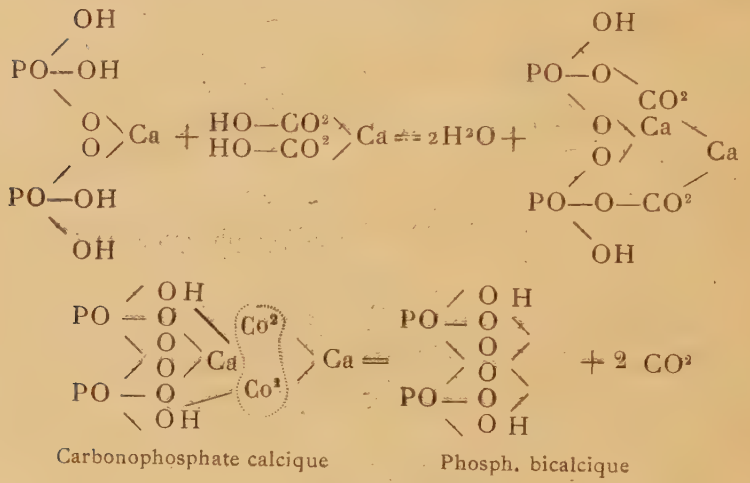
et du phosphate monocalcique :



La fonction alcool du bicarbonate calcique se combine ensuite à la fonction acide faible du phosphate monocalcique pour donner un ÉTHER, lequel se dissocie lentement en

abandonnant deux molécules d'anhydride carbonique et une molécule de phosphate bicalcique.

Cette réaction peut se formuler :



Le gaz carbonique en solution répondant à la formule CO^3H^2, nous pouvons encore traduire cette réaction de la façon suivante :

$$(PO^4)^2Ca^2H^2 + 2(CO^3H_2) = (PO^4)^2CaH^4 + (CO^3H)^2Ca$$

$$(PO^4)^2CaH^4 + (CO^3H)^2Ca = (PO^4)^2Ca^2H^2\ (CO^2)^2 + H^2O$$

ou : $P^2O^8H^2Ca^2\ 2(CO^2) + H^2O$

Carbonophosphate

2° *Solution carbonique de phosphate tricalcique.*

Comme précédemment, l'acide carbonique transforme le phosphate tricalcique en phosphate monocalcique, mais avec formation de deux molécules de bicarbonate calcique.

Il se produit ensuite du carbonophosphate calcique et une molécule de bicarbonate calcique. La dissociation donne du phosphate bicalcique et deux molécules d'acide carbonique. Le bicarbonate, perdant en outre la moitié de son acide carbonique, donne du carbonate calcique qui se dépose. Cette réaction hypothétique peut se formuler en trois phases :

$$(PO^4)^2Ca^3 + 4(Co^3H^2) = (PO^4)^2CaH^4 + 2[(CO^3)^2CaH^2]$$

$$PO^4)^2CaH^4 + 2(CO^3)^2CaH^2 = PO^4)^2Ca^2H^2(CO^2)^2 + CO^3)^2CaH^2 + 2H^2O.$$

Carbonophosphate

$$PO^4)^2Ca^2H^2(CO^2)^2 + (CO^3)^2CaH^2 + 2H^2O = (PO^4)^2Ca^2H^2 + CO^3Ca + 3(CO^3H^2).$$

Le phosphate bicalcique formé, en partant du tricalcique, nous ramène au cas précédent.

Les expériences indiquées plus loin rendront nos hypothèses très vraisemblables.

Analyse de la solution carbonique de phosphate bicalcique.

Nous avons évaporé à siccité un volume de 500 cc. de solution carbonique de phosphate bicalcique, préparée dans un appareil-sparklets et filtrée.

Le résidu, desséché à 100°, pèse 0 gr. 5816, soit pour un litre 1 gr. 1632. On y a dosé la chaux à l'état de sulfate et trouvé SO^4Ca = 0 gr. 524, l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie, $P^2O^5, 2MgO$ = 0 gr. 4306.

Ces quantités rapportées à un litre représentent :

CaO	0 gr. 4312
P^2O^5	0 gr. 055084

Si on calcule la composition centésimale pour la compa-

rer ensuite à celle des deux mêmes éléments dans le phosphate bicalcique théorique, on a :

	QUANTITÉS POUR CENT	
	ANALYSE	THÉORIE
Oxyde de Calcium.....	43,99	44,10
Anhydride phosphorique..	56,01	55,90
	100 »	100 »

Ces résultats, sensiblement identiques, permettent de conclure que la solution carbonique de phosphate bicalcique laisse à 100°, comme résidu, des quantités de chaux et d'anhydride phosphorique qui correspondent à la formule du phosphate bicalcique.

Si nous partons de l'hypothèse donnée par la réaction déjà formulée ci dessus :

$(Po^4)^2Ca^2H^2 + 2\ Co^3H^2 \rightleftharpoons (Po^4)^2\ Ca\ H^4 + (Co^3H)^2\ Ca$,

nous voyons aussi par le calcul : 1° que l'anhydride phosphorique dosé (0 gr. 55084) correspond à 0 gr. 9077 de phosphate monocalcique ; 2° que la quantité de chaux trouvée, (0 gr. 4312), déduction faite de celle indiquée dans le phosphate monocalcique, donnerait 0 gr. 3826 de carbonate calcique, pouvant être à l'état de bicarbonate.

On a donc, dans un litre de solution carbonique de phosphate bicalcique :

Phosphate monocalcique.....	0,9077
Carbonate calcique.....	0,3826
Total.....	1,2903
Résidu sec.....	1,1632

Analyse de la solution carbonique de phosphate tricalcique.

En opérant comme ci-dessus, sur une prise d'essai de 500 cc., les résultats sont :

Résidu sec obtenu à 100°.....	o gr. 6334
Chaux en SO^4Ca.....	o 5844
Anhydride phosphorique en P^2O^5,2 MgO.	o 4974
Soit pour 1 litre :	
Résidu sec.....	1 gr. 2668
Chaux.....	o 48126
Anhydride phosphorique.....	o 6363

La dissociation donnant du phosphate bicalcique et du carbonate calcique, on ne peut ici rapporter les résultats de l'analyse à la composition centésimale du phosphate bicalcique que pour l'anhydride phosphorique. On a alors 56,9 au lieu du chiffre théorique 56,01, résultat satisfaisant.

Dans l'hypothèse de l'exactitude de la réaction indiquée pour le phosphate tricalcique :

$$(PO^4)^2Ca^3 + 4\,CO^3H^2 = (PO^4)^2Ca\,H^4 + 2[(CO^4)^2Ca\,H^2],$$

nous avons, par le calcul, en opérant comme pour le phosphate bicalcique :

Phosphate monocalcique.....	1,0477
Carbonate calcique.....	0,4116
Total.....	1,4593
Résidu sec.....	1,2668

En rapportant à la prise d'essai les résultats donnés par le calcul avec le résidu sec, on trouve une légère différence

qui ne suffirait pas à faire rejeter comme inexactes les réactions formulées.

Les éléments que nous venons de doser nous éclairent, quel que soit leur groupement, sur la composition chimique de nos deux solutions carbono-phosphatiques.

IV. — *Action du bicarbonate calcique sur la solubilité du phosphate bicalcique dans l'acide carbonique.*

A la suite des expériences de Pelouze et Dusart, la présence du carbonate de calcium dans l'eau chargée d'acide carbonique a été signalée par Warington comme diminuant considérablement la solubilité du phosphate tricalcique.

M. Th. Schlœsing, de l'Institut, a tout récemment étudié (1), au point de vue agricole, la faible solubilité du phosphate tricalcique dans les eaux du sol contenant de l'acide carbonique libre et du bicarbonate calcique.

En présence de ces résultats connus et de ceux que nous avons obtenus précédemment sous pression, il y avait lieu d'expliquer pourquoi le phosphate tricalcique, qui se transforme au contact du CO^2 en phosphate bicalcique et bicarbonate calcique, donnait en solution une quantité de P^2O^5 plus faible qu'avec le phosphate bicalcique seul.

Expériences n° 1 et n° 2. — Pour nous rendre compte de l'action du bicarbonate calcique, nous avons chargé, à la pression de 14 kilogr., deux appareils sparklets contenant, l'un 2 gr. 50 de phosphate bicalcique et 1 gr. de carbonate calcique, c'est-à-dire équivalents égaux des deux corps,

(1) *Compte Rend. Acad. Sc.*, 16 et 23 juillet 1900.

l'autre un équivalent seulement de phosphate bicalcique, soit 2 gr. 50 (1).

Dans la première expérience, la quantité de P^2O^5 en solution dans la liqueur est de 0 gr. 0972 pour un litre, correspondant à 0 gr. 235 de phosphate bicalcique.

Dans la deuxième expérience, la quantité de P^2O^5 en solution est de 0 gr. 778, correspondant à 1 gr. 88 de phosphate bicalcique.

De tels résultats indiquent bien que la présence du bicarbonate calcique en solution entrave la réaction.

Expérience n° 3. — A la suite des résultats de ces deux expériences, il y avait lieu d'établir si la réaction ne serait pas annulée par l'augmentation de la proportion de carbonate calcique. A cet effet nous avons renversé l'expérience en chargeant à 14 kilog., dans l'appareil sparklet, 1 gramme de phosphate bicalcique et 2 gr. 50 de carbonate calcique.

La liqueur filtrée, analysée au bout de 13 jours, contenait par litre 0 gr. 104 de P^2O^5, correspondant à 0 gr. 252 de phosphate bicalcique. Ces résultats sont sensiblement les mêmes que précédemment; ils démontrent qu'un excès de carbonate calcique ne modifie pas la réaction.

Cette action du carbonate calcique sur une solution carbonique de phosphate bicalcique est intéressante au point

(1) Dans le liquide du premier appareil, filtré après 13 jours de contact on remarque lors du dosage par l'urane que: 1° l'ammoniaque ajoutée au préalable donne un précipité rendu plus volumineux par la précipitation du carbonate calcique, ce qui exige l'emploi d'une plus grande quantité d'acide chlorhydrique.

2° La teinture de cochenille prend momentanément une coloration rouge pour la même raison; le violet réapparaît par l'agitation.

3° La laque donnée par la cochenille a une coloration verte rendue très intense par la présence de $CaCl^2$ formé.

de vue des conditions à remplir pour l'absorption efficace de l'acide phosphorique par les plantes. En nous indiquant l'incompatibilité des phosphates et carbonates calciques, elle nous montre la *nécessité d'éloigner, en agriculture, les calcaires des engrais phosphatés.*

Les expériences suivantes rendront également très démonstrative la réaction dont nous nous occupons, tout en fournissant de nouvelles indications.

Expérience n° 4. — Si dans un flacon d'un litre, à large ouverture, bouché à l'émeri, nous mélangeons à volumes égaux : 1° une solution filtrée de bicarbonate calcique, préparée sous pression, dans un appareil sparklets, avec du carbonate calcique précipité : 2° une solution de carbonophosphate calcique, en ayant soin que le flacon soit hermétiquement plein, sans aucune bulle d'air, le bouchon étant ficelé et luté : nous constatons que les parois et surtout le fond du flacon se tapissent de cristaux transparents et relativement volumineux. Cette réaction ne se manifeste qu'au bout de quelques heures et va s'accentuant durant plusieurs jours.

Le sel ainsi précipité a un aspect micacé ; vu au microscope il est en lamelles parrallélogrammiques, très régulières et très limpides. Après l'avoir desséché à l'étuve pour lui faire perdre son eau d'interposition, on en calcine, au brûleur à gaz à quatre becs, une prise d'essai de 0 gr. 393, qui laisse un résidu de 0 gr. 290 de $P^2O^7Ca^2$.

La perte de 0 gr. 103, rapportée à 1 gr., donnant 0,2612 au lieu du chiffre théorique 0,2616, le sel déposé est bien du phosphate bicalcique.

Examen de la solution d'où s'est précipité le phosphate recueilli et analysé.

Cette solution, qui représente son demi-volume de la solution de carbonophosphate calcique, ne contient plus, si l'on rapporte les résultats à un litre, que 0 gr. 2639 de P^2O^5, au lieu de 0,805 qu'elle contenait primitivement.

Ces résultats sont plus élevés qu'avec les sels mis en nature comme précédemment (ils représentent la quantité de P^2O^5 qui se dissout dans CO^2 à la pression normale).

En conséquence, *si on mélange, dans un flacon hermétiquement plein et bouché, une solution de carbonophosphate calcique avec une solution de bicarbonate calcique, il ne se précipite que des cristaux de phosphate bicalcique.* — Cette réaction fournit un mode de préparation de ce sel à l'état pur, qui est à retenir comme la meilleure manière de l'avoir en *cristaux homogènes et mesurables.*

Solution carbonique de phosphate tricalcique.

Expérience n° 5. — La solution carbonique de phosphate tricalcique, obtenue sous pression, mise, après filtration, dans un flacon rempli, comme dans l'expérience précédente, laisse déposer également du phosphate bicalcique, qui vient tapisser les parois et le fond du récipient.

Le sel, ainsi précipité et desséché à 100°, a donné, à la calcination :

Prise d'essai.....	0,085
Perte au rouge...	0,022
Pyrophosphate....	0,063

Ce résultat implique bien du phosphate bicalcique, la quantité d'eau théorique, rapportée à la prise d'essai, étant de 0,0222.

La solution contenait primitivement 0 gr. 465 de P^2O^5 par litre.

La même solution, soustraite à l'action de CO^2 sous pression, ne renfermait plus, après la séparation du dépôt cristallin, que 0 gr. 2466 de P^2O^5. Elle a donc laissé déposer 0 gr. 530 de phosphate bicalcique sur 1 gr. 127.

Ce dosage, purement indicatif, effectué avant le complet achèvement de l'expérience, a été renouvelé dans les conditions suivantes.

Expérience n° 6. — La nouvelle solution carbonique de phosphate tricalcique contenait par litre 0 gr. 496 de P^2O^5, correspondant à 1 gr. 202 de phosphate bicalcique.

Après filtration, elle a été mise dans un flacon entièrement plein ; au bout de quinze jours, le dépôt cristallin paraissait plus abondant.

La solution filtrée ne contenait plus par litre que 0 gr. 152 de P^2O^5 correspondant à 0 gr. 3682 de phosphate bicalcique. Il s'est donc déposé, à l'abri de l'air, 0 gr. 834 de phosphate bicalcique sur 1 gr. 202.

Cela prouve bien que, dans l'expérience n° 5, la solution n'avait pas abandonné, en cinq jours, tout le phosphate précipitable, mais contenait encore une quantité de phosphate bicalcique double de celle que l'eau distillée peut dissoudre normalement.

Expérience n° 7. — On a recherché ce que devenait cette dernière solution, mélangée à volume égal à une solution de phosphate bicalcique, dans un flacon entièrement plein.

Dans ces conditions nouvelles, aucun précipité cristallin n'a paru se déposer sur les parois du flacon et le dosage de P^2O^5 a donné sensiblement les mêmes résultats que précédemment.

Nous devons en conclure que, le phosphate tricalcique étant soumis à l'action de CO^2 sous pression, en présence de l'eau, le bicarbonate calcique qui se forme donne, en flacon plein, la réaction limite du phosphate bicalcique précipitable au bout de quinze jours environ.

L'expérience nous a démontré que la réaction est limitée également lorsqu'on mélange, dans les mêmes conditions et dans les mêmes proportions, une solution carbonique de phosphate bicalcique avec une solution de bicarbonate calcique.

Résumons ces divers résultats concernant la solution de carbonophosphate calcique, qu'il ne faut pas appeler *bicalcique*, car *il n'y a pas* de carbonophosphate tricalcique.

Cette solution se comporte de la façon suivante :

Exposée à l'air, elle donne un dépôt de phosphate bicalcique.

A l'abri de l'air elle reste limpide (1).

A l'abri de l'air et en présence du bicarbonate, elle donne un dépôt de phosphate bicalcique se produisant aussi dans la solution carbonique de phosphate tricalcique.

(1) Sa durée de conservation n'est cependant pas illimitée. Nous avons constaté, en effet, que dans une solution, mise en flacon plein, bouché au liège et cacheté à la cire, il s'était formé lentement, au bout d'un peu plus de deux mois, une croûte cristalline qui se détachait du fond du flacon en une seule masse transparente et très belle, dont les cristaux enchevêtrés avaient la plus grande netteté.

Ces réactions sont assez intéressantes pour que nous en cherchions l'explication.

L'hypothèse de la sursaturation n'est pas probable, une solution carbonique de phosphate bicalcique *seule* et plus riche en phosphate ne fournissant aucun dépôt à l'abri de l'air.

L'acide carbonique en excès dans les appareils sparklets doit maintenir le phosphate bicalcique en solution, malgré la présence du bicarbonate, et c'est seulement quand cet excès vient à disparaître par la décompression que le bicarbonate peut réagir sur le carbonophosphate dissous.

La pression doit donc toujours jouer un grand rôle puisque, lorsqu'elle vient à cesser, il y a précipitation et cristallisation.

V. — *Considérations théoriques sur les réactions indiquées.*

Bien qu'en laissant évaporer une solution carbonique de phosphate bicalcique, on ne trouve pas de carbonate calcique dans le dépôt obtenu, il ne s'ensuit pas que le carbonophosphate ne soit pas une combinaison de phosphate monocalcique et de carbonate calcique. Nous devons supposer, au contraire, qu'il en est ainsi, par analogie avec ce qui se passe dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le phosphate bicalcique, où la combinaison du phosphate monocalcique avec le chlorure de calcium est admise.

La combinaison du phosphate monocalcique avec le bicarbonate calcique étant peu stable, elle perd tout son acide

carbonique lorsqu'elle est abandonnée à elle-même ; il reste alors dans la solution les éléments nécessaires à la formation du phosphate bicalcique, le phosphate monocalcique retrouvant, dans la molécule de calcium abandonnée par l'acide carbonique, l'élément voulu pour passer à l'état de phosphate bicalcique.

Avec le phosphate tricalcique la réaction intermédiaire est la même ; mais nous avons, en plus que précédemment, une molécule de calcium, qui entre en combinaison avec l'acide carbonique et non avec le carbonophosphate calcique. La solution étant abandonnée à l'air, cette molécule de calcium se précipite à l'état de carbonate insoluble, tandis que le carbonophosphate, perdant son gaz carbonique, se dépose à l'état de phosphate bicalcique.

Comme nous venons de le voir, l'acide carbonique dissout plus de phosphate bicalcique que de phosphate tricalcique ou de bicalcique additionné de bicarbonate. Il semblerait donc, d'après cela, que le *maximum d'action* a lieu lorsque la combinaison de phosphate monocalcique et de bicarbonate calcique se fait à *molécules égales*.

La réaction de Pelouze et Dusart avait été limitée au phosphate tricalcique, à la pression ordinaire. En opérant sous pression, nous avons pu faire une étude plus approfondie, tout en l'étendant au phosphate bicalcique.

Ces deux auteurs ont décelé la précipitation du phosphate bicalcique et du carbonate calcique par la chaleur. A froid, nous avons pu obtenir seulement la précipitation du phosphate bicalcique et donné, en quelque sorte, des réactions inverses de celles qu'ils ont signalées.

VI. — *Action de la solution de carbonophosphate calcique sur des lames d'étain et de plomb.*

Si, dans des appareils sparklets contenant en préparation une solution carbonique, soit de phosphate bicalcique, soit de phosphate tricalcique, nous laissons séjourner séparément les lames métalliques suivantes : 1° étain pur ; 2° plomb pur ; 3° étain renfermant 1, 88 pour cent de plomb ; 4° étain à 19 pour cent de plomb, nous constatons que toutes ces lames noircissent plus ou moins rapidement.

L'attaque est très superficielle avec l'étain et le plomb purs ; avec l'étain plombifère, par suite sans doute d'une action voltaïque, l'oxydation est très profonde. Nous avons remarqué que l'attaque était d'autant plus vive que la quantité de sel dissous était plus considérable.

Nous avons laissé séjourner très longtemps les mêmes lames métalliques ; 1° dans un appareil sparklets contenant, sous pression, une solution très concentrée de bicarbonate calcique ; 2° dans un flacon rempli d'un lait de phosphate bicalcique ; 3° dans un flacon rempli d'un lait de phosphate tricalcique ; 4° dans un appareil ne renfermant que de l'eau distillée et de l'acide carbonique sous pression.

Dans ces conditions, les lames métalliques n'ont pas été attaquées, elles n'ont subi aucune action chimique apparente. Par contre, mises dans des flacons renfermant une

solution de phosphate monocalcique pur, neutralisée par l'eau de chaux jusqu'à commencement de précipitation, elles ont subi les mêmes altérations superficielles qu'au contact des solutions carbonophosphatiques.

Bien que ces solutions aient, à leur sortie des appareils, une réaction légèrement alcaline, il semblerait résulter de ces expériences sommaires la preuve que le carbono-phosphate calcique est bien tout d'abord, comme nous l'avons formulé, une combinaison de phosphate monocalcique et de carbonate calcique.

Il serait assez difficile d'expliquer, autrement que par la formation momentanée de phosphate monocalcique, l'action des phosphates calciques en combinaison carbonique sur les deux métaux mis en expérience.

VII. — *Carbonophosphate calcique en solution.*

Dissociation par l'alcool. — Expériences diverses.

Les expériences que nous allons indiquer ont eu pour but de mettre en évidence la combinaison que forme l'acide carbonique avec le phosphate bicalcique, en présence de l'eau, et d'en étudier la dissociation à défaut de tout autre moyen pour pouvoir l'isoler.

Expérience n° 1. — Nous avons refroidi à la température de zéro, dans une éprouvette un peu étroite, un volume de cent centimètres cubes de solution de carbonophosphate

calcique, afin de constater si, par l'action d'une basse température, on pouvait, en retardant la dissociation de ce corps, arriver à l'isoler.

Nous mélangeons à cette solution un volume égal d'alcool à 95°, refroidi à zéro.

Il se dégage immédiatement de nombreuses bulles gazeuses, constituées par l'acide carbonique en excès, et au bout de quelque temps la liqueur devient légèrement opaline.

Cette opalescence augmente peu à peu et l'on voit apparaître dans toute la masse liquide un léger précipité blanc, se déposant lentement, et d'où s'échappent, pendant près d'une heure, de nombreuses bulles d'acide carbonique.

Le phosphate bicalcique ainsi formé est cristallisé en fines aiguilles transparentes, parfois groupées en rosettes et ressemblant à des fers de lance à contours dentelés.

Le dispositif adopté permet d'assister à la décomposition du sel envisagé ; cette décomposition nous avait nécessairement échappé dans la solution exposée dans un cristallisoir à large surface.

Expérience n° 2. — Avec la solution carbonique de phosphate tricalcique nous observons les mêmes phénomènes, mais le précipité obtenu dans la liqueur hydro-alcoolique est beaucoup plus lent à se rassembler.

Les cristaux déposés ont la forme d'aiguilles lancéiformes ou de lamelles parallélogrammiques, mélangées de globules amorphes de carbonate calcique.

Dans ces deux expériences la liqueur hydro-alcoolique filtrée ne donne rien par l'ammoniaque : le phosphate bicalcique se trouve donc entièrement précipité dans une liqueur

à 50 p. cent. d'alcool. Nous avons là, à la rigueur, un moyen rapide de dosage : en effet, nous avons recueilli sur filtre le phosphate de l'expérience n° 1 ; il pesait 0 gr. 157 après lavage à l'alcool. Comme la solution en contenait primitivement 0 gr. 188, la perte est seulement de 0 gr. 031, ce qui est peu dans une expérience qui n'avait pas été conduite en vue d'un dosage.

Expérience n° 3. — La solution de carbonophosphate calcique est refroidie dans un tube par un mélange d'acide carbonique solide et d'acétone.

On décante les dernières parties liquides avant solidification complète : elles laissent dégager de l'acide carbonique, qui s'échappe du précipité cristallin de phosphate bicalcique formé ; la partie primitivement solidifiée renferme moins de phosphate et par suite, en se liquéfiant, se trouble moins et dégage moins d'acide carbonique.

Si l'on opère de la même façon en présence de l'alcool absolu, on observe, comme précédemment, que le phosphate se concentre dans la partie non congelée et que l'alcool, même refroidi, active la dissociation.

L'acide carbonique qui se dégage est bien de l'*acide carbonique de dissociation* ; on voit nettement, en effet, les bulles gazeuses sortir du précipité et celui-ci descendre et remonter dans toute la hauteur de l'éprouvette. On constate aussi qu'il ne se dégage aucun gaz du sein du liquide.

Le froid n'empêche donc pas la dissociation du carbonophosphate et l'alcool l'active ; la façon dont elle s'effectue indique assez nettement l'existence de la combinaison, mais l'instabilité de cette dernière semble démontrer l'impossibilité de l'isoler de sa solution.

Ces expériences ne sont donc pas sans valeur.

Expérience n° 4. — Cette expérience, qui indique également la formation du carbonophosphate calcique, a été réalisée de la façon suivante :

On fait passer un courant d'acide carbonique lavé, dans un volume de 151 cc. 5 d'eau de chaux titrée (1). Il se forme d'abord un précipité de carbonate calcique qui se redissout ensuite ; on a soin d'arrêter le dégagement de CO^2 au moment précis où la liqueur devient parfaitement limpide par la transformation complète du carbonate calcique en bicarbonate. On a ainsi la certitude de ne pas avoir d'acide carbonique libre ; on filtre, du reste, pour plus de sûreté.

Cette liqueur est mise dans une éprouvette et on y ajoute lentement une solution contenant 1 gramme de phosphate monocalcique pour 200 cc. d'eau, qui correspond exactement au volume d'eau de chaux titrée employée.

On constate tout d'abord que la liqueur obtenue reste parfaitement claire ; on constate aussi *l'absence de tout dégagement d'acide carbonique*. Cela prouve bien qu'*il s'est*

(1) Cette eau de chaux a été titrée de la façon suivante : 10 cc. saturant 3 cc. 7 d'acide sulfurique $\frac{n}{10}$ et correspondant à 0 gr. 01813 de SO^4H^2, elle contient par litre 1 gr. 369 de chaux, soit 1 gramme pour 730 cc. 5 d'eau distillée.

D'autre part, en nous basant sur la réaction :

$$(PO^4)^2\,Ca\,H^4 + (CO^3H)^2\,Ca = (PO^4)\,Ca^2\,H^2 + 2\,CO^2 + 2\,H^2O.$$

Nous voyons que la quantité d'eau de chaux à transformer en bicarbonate, pour obtenir intégralement du phosphate bicalcique, sera proportionnelle au poids de phosphate monocalcique employé.

Il faudra donc traiter par CO^2, 56 p. de CaO en solution pour transformer intégralement 270 p. de phosphate monocalcique en phosphate bicalcique. Par conséquent 27 p. de phosphate monocalcique exigeront : $5{,}60 \times 730{,}5 = 4090{,}8$ d'eau de chaux saturée de CO^2 pour se transformer en phosphate bicalcique et 1 gr. exigera un volume de 151 cc. 5 d'eau de chaux.

formé un corps soluble contenant les deux molécules de l'acide carbonique du bicarbonate calcique. Au bout d'un certain temps la liqueur devient opalescente et finit par se troubler complètement. Lorsque le précipité est nettement formé, on voit, comme précédemment, s'en échapper continuellement des bulles d'acide carbonique.

La réaction est complète au bout d'une heure environ. Le sel précipité est bien du phosphate bicalcique ; il se présente, au microscope, sous la forme de très belles lamelles clinorhombiques.

Cette expérience démontre, comme les précédentes, qu'il existe une combinaison carbonique de phosphate bicalcique et que cette combinaison est instable.

Expérience n° 5. — Nous pouvons encore démontrer de la façon suivante, et plus nettement peut-être, que, dans la dissociation du carbonophosphate calcique, il y a mise en liberté d'acide carbonique en proportion définie.

Nous mettons dans un flacon bouché, de façon à le remplir exactement, un litre de solution de carbonophosphate, contenant 0 gr. 620 de P^2O^5 soit 1 gr. 502 de phosphate bicalcique.

La quantité *théorique* d'anhydride carbonique que renferme cette solution est de 0 gr. 484.

Nous y ajoutons le poids *équivalent* de carbonate calcique, soit 1 gr. 10 d'après le calcul.

Au bout d'un certain temps nous constatons que tout le carbonate calcique a disparu. Cela prouve que notre carbono-phosphate en solution dégage de l'acide carbonique *en proportion définie*, et que ce gaz s'est combiné au carbonate calcique.

En outre, la disparition du carbonate coïncide avec une précipitation de phosphate bicalcique.

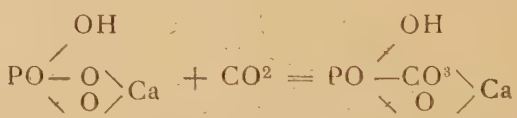
Cette réaction peut se formuler :

$$(PO^4)^2\,Ca^2\,H^2\,(CO^3)^2 + 2\,(CO^3\,Ca) + 2\,(H^2O) = (PO^4)^2\,Ca^2\,H^2 + 2\,[(CO^3)^2\,Ca\,H^2]$$

Le carbonate calcique passe à l'état de bicarbonate en se combinant à l'anhydride carbonique dissocié.

VIII. — *Essai de préparation du carbonophosphate calcique.*

En faisant agir directement et sous pression l'acide carbonique liquide sur le phosphate bicalcique desséché, il pouvait paraître possible, *a priori*, d'obtenir la combinaison immédiate des deux corps, par analogie avec la réaction qui donne, dans des conditions semblables, du salicylate de soude par l'union directe de l'acide carbonique au phénol sodé :



Cette réaction serait comparable, en effet, à la suivante, dans laquelle l'acide carbonique liquide donne, avec le phénol sodé, d'abord du carbonophénolate de soude, puis

du salicylate de soude préparation industrielle du salicylate de soude) :

$$C^6H^5ONa + CO^2 = C^6H^5CO^3Na = C^6H^4 \begin{matrix} OH \\ CO^2Na \end{matrix}$$

A cet effet, on a desséché dans le vide, sur l'anhydride phosphorique, du phosphate bicalcique cristallisé. Une parcelle de cette substance a été introduite dans un tube de l'appareil Cailletet : on y a fait passer également de l'acide carbonique gazeux et sec et on a scellé le tube.

Le tube étant mis en place dans l'appareil, on a exercé une pression de 75 atmosphères.

On a constaté que la parcelle de phosphate restait dans le liquide carbonique sans s'y dissoudre.

Après détente, on a liquéfié le gaz de nouveau et l'on a observé le même phénomène d'insolubilité.

Cette expérience qualitative présentait l'avantage de permettre de suivre, à l'aide de projections, toute réaction susceptible de se passer dans le tube de Cailletet.

Par ses résultats négatifs, elle nous démontre que, si l'acide carbonique gazeux forme avec le phosphate bicalcique une combinaison en présence de l'eau, l'anhydride carbonique demeure absolument sans action sur le phosphate bicalcique anhydre.

Une expérience analogue a été faite avec des sparklets, chargés d'anhydride carbonique à 58 atmosphères, dans lesquels on avait introduit au préalable 0 gr. 20 de phosphate bicalcique non desséché.

Là encore, nous n'avons observé aucune réaction chimique, même après plusieurs mois de contact.

Le sel, au bout de ce temps, n'adhérait pas au métal, il

s'était seulement aggloméré fortement ; au contact de l'eau il se mouillait très difficilement, sans se dissoudre.

IX. *Dosage de l'acide carbonique combiné, dans le carbonophosphate calcique.*

A défaut de la possibilité d'une analyse exacte nous donnant la formule du carbonophosphate de calcium, nous avons procédé de la façon suivante à l'évaluation comparative de l'acide carbonique qui s'y trouve combiné.

Nous avons chargé, à la même pression, deux appareils sparklets contenant, l'un du phosphate bicalcique et de l'eau distillée, l'autre seulement le même volume d'eau. Au bout de huit jours de contact, nous avons prélevé, dans ces deux appareils, un volume égal de solution, mesuré après filtration et agitation dans un flacon, de manière à dégager le gaz carbonique en excès, et nous y avons ajouté de l'eau de baryte.

Dans la première solution il se forme un précipité de carbonate et de phosphate de baryte ; dans la seconde le précipité est formé de carbonate de baryte seulement.

On dosera, à l'aide de l'appareil de Schrötter, l'acide carbonique contenu dans ces deux précipités. La différence entre les deux résultats obtenus indiquera la quantité de CO^2 en combinaison phosphatique, que l'on pourra rapporter à la quantité de P^2O^5 contenue dans la prise d'essai.

D'autre part, nous voyons par le calcul que 1 gramme de phosphate bicalcique devra donner 1 gr. 176 de carbono-phosphate calcique contenant 0 gr. 323 de CO^2.

Dosages comparatifs. — A. Les deux appareils sparklets ont été chargés respectivement avec 8 gr. 80 d'anhydride carbonique. La pression s'est maintenue, dans les deux cas, à 6 kil. 100, malgré l'absorption de CO^2 par le phosphate bicalcique.

1° *Solution phosphatique carbonatée.* — On opère sur un volume de 50 cc. dont l'acide carbonique libre a disparu par filtration. On précipite par l'eau de baryte jusqu'à réaction très légèrement alcaline; le précipité formé se rassemble rapidement, vu la densité du phosphate de baryte qu'il contient. On lave ce précipité à l'eau bouillie, on le dessèche à l'étuve et on l'introduit, ainsi que le filtre coupé en morceaux, dans l'appareil de Schrötter, pour procéder au dosage de CO^2.

Lorsque l'action de l'acide chlorhydrique dilué est achevée, on effectue plusieurs pesées successives jusqu'à cessation de toute perte de poids : on obtient 0 gr. 095 comme résultat définitif.

La solution en expérience contenait 0 gr. 6042 de P^2O^5 pour 1000 cc., poids correspondant à 1 gr. 4636 de phosphate bicalcique. D'après ce qui précède, elle doit renfermer 0 gr. 472 de CO^2 combiné, pour 1000 cc., et 0 gr. 23 pour la prise d'essai de 50 cc.

2° *Solution gazeuse simple.* — On opère de la même façon que précédemment. Le précipité de carbonate de baryte obtenu, mis dans l'appareil de Schrötter, donne une perte de poids définitive de 0 gr. 075.

La différence entre les deux dosages est donc de 0 gr. 020, pour 50 cc. de liquide, soit 0 gr. 400 pour 1000 cc.

Ce chiffre 0 gr. 400 représente la quantité d'acide carbonique en combinaison phosphatique. Il diffère peu, pour une expérience purement comparative, de la quantité théorique calculée, 0 gr. 472.

B. — Un autre dosage comparatif a été effectué avec l'appareil de Schrötter, en mettant en expérience une solution de carbonophosphate calcique contenant 0 gr. 620 de P^2O^5, correspondant à 1 gr. 502 de phosphate bicalcique, et devant contenir théoriquement 0 gr. 485 d'anhydride carbonique.

La perte de poids définitive avec 50 cc. de solution phosphatique a été de 0 gr. 0801, et pour un même volume d'eau de seltz, de 0 gr. 056.

Ces résultats donnent, après avoir été rapportés à un litre, une différence de 0 gr. 482 d'acide carbonique, quantité sensiblement égale au chiffre calculé 0 gr. 485.

La présence du sel phosphatique dans la solution n'a pu que contribuer à diminuer la quantité de gaz carbonique susceptible de s'y dissoudre, par comparaison surtout avec l'eau gazeuse simple, où nous n'avons aucun sel.

Pour ce motif et en présence de la perte de poids plus grande, c'est-à-dire de l'augmentation d'acide carbonique constatée, dans notre second dosage, il paraît difficile de douter qu'il y ait eu réaction chimique.

Nous conclurons donc que ce gaz en excès se trouvait nécessairement en combinaison carbonophosphatique.

CONCLUSIONS

Nous avons donné dans ce travail :

1° Un procédé économique et rationnel de préparation du phosphate bicalcique en partant de la liqueur chlorhydrique des os.

Ce procédé, déduit de nombreuses analyses, est beaucoup plus simple que celui du Codex ; son prix peu élevé permettrait l'application du phosphate bicalcique en horticulture et dans le phosphatage des vendanges.

2° Trois autres procédés de préparation de ce même phosphate bicalcique en cristaux plus volumineux :

a. par diffusion de l'ammoniaque sous cloche ;

b. par dissolution dans l'eau chargée de gaz carbonique ;

c. par décomposition de sa solution carbonique en présence du bicarbonate calcique. Cette dernière méthode donne des cristaux mesurables.

3° Une étude cristallographique des phosphates bicalciques obtenus par les méthodes précédentes.

4° Un grand nombre de faits établissant l'existence probable d'un corps que nous avons appelé *Carbonophosphate de calcium*.

Son instabilité ne nous a pas permis de l'isoler; mais nous avons pu l'obtenir en solution assez concentrée pour étudier les conditions de sa formation et de sa décomposition.

5° La précipitation de la solution de carbonophosphate calcique par le bicarbonate calcique montre la nécessité d'éloigner, en agriculture, les calcaires des engrais phosphatés.

6° Un procédé de préparation du phosphate tricalcique ne donnant pas trace de phosphate bicalcique.

7° L'action du carbonate d'ammoniaque sur le phosphate monocalcique, donnant d'abord du carbonate calcique, qui se transforme ensuite en phosphate bicalcique.

En outre, nous avons, au cours de ce mémoire, constaté d'autres faits que nous résumerons ainsi :

8° Le phosphate bicalcique est toujours cristallisé tandis que le phosphate tricalcique est toujours amorphe dans les conditions où il est obtenu dans les laboratoires.

Nous les différencions soit par le microscope, soit par l'action de l'eau qui dissout le premier sel et pas le second.

9° Le phosphate bicalcique prend toujours naissance quand on mélange les phosphates mono et tricalciques.

10° Nous avons constaté qu'en chauffant à 100 degrés, en tube scellé et en présence de l'eau, du phosphate bicalcique, il devient anhydre et que sa forme cristalline se modifie.

11° Nous avons déterminé le coefficient de solubilité du

phosphate bicalcique dans l'eau et étudié les propriétés de la solution.

12° Le chlorure de calcium ne précipite pas le phosphate monoammonique, il précipite au contraire le phosphate biammonique, ce qui permet de différencier ces deux sels.

13° L'azotate de plomb est un réactif des phosphates beaucoup plus sensible que l'azotate d'argent.

14° Le ferrocyanure d'urane est soluble dans un excès de ferrocyanure de potassium, d'où la nécessité d'employer une solution très étendue de ferrocyanure de potassium $\left(\frac{1}{2000}\right)$ comme indicateur, dans les dosages d'acide phosphorique.

Nous avons de plus, consigné quelques observations pratiques relatives à ce même titrage.

15° Nous avons constaté un exemple de *pseudomorphose* dans la transformation du phosphate bicalcique en pyrophosphate et un exemple d'*épigénie* dans la transformation du phosphate bicalcique en phosphate tricalcique par l'action de l'ammoniaque.

Vu bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
G. BOUCHARDAT.

Vu : le Directeur de l'École,
L. GUIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

se rapportant aux phosphates de calcium.

ANDOUARD (A). — *Phosphates de chaux médicinaux. J. de Méd. de l'Ouest*, Nantes, 1880, XIV, 176-195.

BARTHE. — *Sur les phosphates doubles. Bull. Soc. chim.*, Paris, 5 juin 1900.

BERTHELOT. — *Sur les trois basicités de l'acide phosphorique. C. R. Acad. Sc. et J. Ph. ch.*, 5e série, XXV, 260.

BERTHELOT ET LOUGUININE. — *Phosphates calcaires. Leur constitution. C. R. Acad., Sc.* et *J. Ph. ch.*, 4e série, XXII, 81.

BLANCHARD. — *Fabrication des phosphates de chaux. J. Ph. ch.* 4e série, XVI, 188.

BOURREL. — *Des phosphates au point de vue chimique et pharmaceutique*. Ecole de Pharmacie de Montpellier, 1887.

CARLES. — *Phosphates de chaux. Thérapeutique et pharmacologie. Mém. et Bull. Soc. méd. et chir.*, Bordeaux, 1893, XXIII, 345-348.

CAUSSE. — *Phosphate bicalcique. J. Ph. chim.*, 5e série, XXI, 544.

— *Phosphate bicalcique et tricalcique, leur solubilité dans l'acide phosphorique. J. Ph. ch.*, 5e série, XXV, 520.

Coirre. — *Phosphate et chlorhydrophosphate de chaux.* — Paris, 1875.

Cornelis. — *Phosphates de chaux. J. Ph. ch.*, 5e série, XIII,

Descroix. — *Note sur la préparation du phosphate de chaux chimiquement pur en solution médicamenteuse.* Villefranche, 1874.

Erlenmeyer. — *Action de l'eau sur le phosphate bicalcique. Bull. Soc. chim.*, XXI, 177.

Filhol et Senderens. — *Sur les phosphates neutres au tournesol. J. Ph. ch.*, 5e série, V, 628.

Grandeau. — *Sur les phosphates de chaux. J. Ph. ch.*, 5e série, XII, 25.

Guichard. — *Préparation du phosphate bicalcique. Union pharm.*, 1881, 346.

Henisch et Schroeder. — *Phosphates de chaux. Leur fabrication. J. Ph. ch.*, 5e série, XVI, 109.

Jacquemaire. — *Conservation des solutions acides de phosphate de chaux par l'acide carbonique. Lyon médical*, 1887, LVI, 175.

Jolly (Léopold). — *Les phosphates. Leurs fonctions chez les êtres vivants.* Paris, 1887, et *J. Ph. ch.*, 5e série, 566.

Joly. — *Phosphates bimétalliques.* — *J. Ph. ch.*, 5e série, XV, 93.

Joly. — *Phosphates acides des bases alcalines.* — *J. Ph. ch.*, 5e série, IX, 237 et *C. R. Ac. Sc.* 1882-83-84.

Joly. — *Sur la saturation de l'acide phosphorique par les bases.* — *C. R. Acad. Sc.*, 1885.

Koene. — *Considérations sur les oxysels neutres inorganiques en général et sur les phosphates, arséniates, phosphites et arsenites en particulier.* — Repr. from., *Bull. Ac. Roy. Sc. Belgiq.*, Bruxelles, X.

Lacroix. — *Sur des minéraux cristallisés formés dans un cercueil de plomb aux dépens d'un cadavre (hydrate de phosphate bicalcique). C. R. Ac. Sc.*, février 1897.

MARGOTTET et HAUTEFEUILLE. — *Note sur les phosphates. J. Ph. ch.*, 5e série, VIII, 49.

NORMET (G.). — *Des préparations médicinales à base de phosphate de chaux considérées au point de vue chimique et pharmaceutique. Marseille médical*, 1874, XI, 120-123.

OUVRARD. — *Recherches sur l'action des phosphates alcalins sur quelques oxydes métalliques.* — Ecole de Ph. de Paris. — Paris, 1888.

PAIRAULT. — *Note sur les préparations de phosphate de chaux. Arch. méd. nav.*, Paris, 1887, XLXIII, 241-252.

PELOUZE et DUSART. — *Solubilité du phosphate tricalcique dans l'acide carbonique. — C. R. Ac. Sc.*, LXVII, p. 1327.

PRINVAULT. — *Transformation des pyrophosphates en phosphates solubles. J. Ph. ch.*, 4e série, XVI, 195.

PRUNIER et JEAN. — *Sur la préparation du phosphate monocalcique. J. Ph. ch.*, 6e série, X, 529.

REICHERDT. — *Préparation et solubilité du phosphate de chaux. J. Ph. ch.*, 4e série, XVIII, 352.

RIBAN. — *Phosphate tricalcique, sa transformation. J. Ph. ch.*, 5e série, VII, 520.

SAMBUC. — *Note sur un nouveau mode d'administration du phosphate de chaux. Arch. Méd. nav.*, Paris, 1883, XI, 147-149.

SCHLŒSING. (TH.) — *Sur la solubilité du phosphate tricalcique dans les eaux du sol en présence de l'acide carbonique. — Sa faible solubilité en présence du carbonate calcique. — C. R. Ac. Sc.*, 16 et 23 juillet 1900.

STOKLASA. — *Les combinaisons solubles de l'acide phosphorique dans les superphosphates. Ann. Agron.*, d'après Landwirthsch Versuchs Stat., XLII, 1893.

TANRET. — *Phosphate de chaux gélatineux. — J. Ph., ch.* 5e série IX, 389.

Thibault. — *Superphosphates de chaux. Leur fabrication continue. J. Ph. ch.*, 4e série, XXII, 193.

Vaudin. — *Sur la migration du phosphate de chaux dans les plantes. J. Ph. ch.*, 6e série, II, 342.

Warington. — *Solubilité du phosphate tricalcique dans l'acide carbonique. Journ. chem. Soc.*, 2. t. IV, p. 296 et t. IX, p. 80.

Winssinger. — *Phosphate bicalcique. Sa préparation. J. Ph. ch.*, 5e série, XXI, 669.

Winssinger. — *Action de l'eau sur le phosphate bicalcique. J. Ph., ch.*, 5e série, XXIX, 567.

Wurtz. — *Dictionnaire de chimie. Calcium : phosphates de calcium.*, Dict., 1er supplément et 2e supplément.

Principales publications du même Auteur.

Étude des fibres textiles. — (Thèse).

Monographie en 80 pages avec planches, comprenant : l'histoire naturelle, la composition, les caractères physiques et chimiques des filaments textiles d'origine animale, végétale ou minérale. — Strasbourg, 1868, imprim. Sillbermann.

L'Acacia leiophylla d'Australie. — Indication de sa culture en Algérie. Sa richesse en tannin déduite de l'analyse de l'écorce.

Bull. de la Soc. d'agric. d'Alger, 1876, et brochure à part. — Alger, typ. ouvrière, mai 1876.

Sur les eaux minérales de l'Ouaransenis (Algérie).

Recueil de mém. de Med. et de Pharmacie militaires, 3e série, t. XXXIII, 1877, *Gazette des Eaux minérales* et *Alger médical*, 1877.

Les eaux minéro-thermales de la vallée de Barèges (Hautes-Pyrénées), considérées au point de vue chimique, physique et micrographique.

Mém. de Méd. et Ph. mil., 3e série, t. XXXV, 1879, et tirage à part.

Mémoire couronné par l'Académie de Médecine, séance du 15 juillet 1879. (**Médaille d'argent**).

Le climat de Rennes pendant les années 1879 et 1880.

Echo médical et pharm. de l'Ouest. Rennes, 1881.

Les eaux de boisson des garnisons de Rennes, Saint-Brieuc, Dinan et Domfront.

Mém. de Méd. et Ph. mil., 3e série, t. XXXVIII, 1882.

Echo Méd. et Pharm. de l'Ouest. — Rennes, 1882, et tirage à part.

(**Citation** au *Journal mil. officiel*, 26 janvier 1882).

Sang d'un cheval du 12e hussards, mort de la rage ; son examen microscopique.

Mémoires de Méd. et de Ph. mil., 3e série, t. XXXVIII, 1882. — *Journal de Pharm. et chim.*, 5e série, t. VII, Paris, 1883.

Des eaux minéro-thermales d'Hammam-el-Lif (Tunisie).

Arch. de Méd. et de Pharm. mil., t. VI, 1885. — *Journal de Pharm. et de chim.*, 5e série, t. XIII, 1886, et tirage à part.

Mémoire couronné par l'Acad. de Médecine, séance du 19 mai 1885 (**Médaille d'argent**).

Bulletins annuels de la Commission météorologique du département d'Ille-et-Vilaine. Secrétaire rapporteur (Années 1878, 1879, 1880, 1885 et 1886). — Rennes, imp. Oberthur et imp. Caillot.

Travaux honorés d'une **Médaille de vermeil** du Ministre de l'Instruct. publ., sur la proposition du Bureau central météorologique de France, année 1889.

Analyse d'un calcul vésical.

Union pharmaceutique, Paris, 1888.

Notice sur le Professeur Hétet. Pharmacien en chef de la Marine.

Union pharmaceutique, février 1888.

Notice sur le Pharmacien principal Cauvet. — Ses publications scientifiques.

Union pharmaceutique, 1890.

Le Pharmacien inspecteur Coulier. Biographie.

Union pharm., 1890; *Ann. scientifiq.*, 1891, et tirage à part.

Étude chimique d'un procédé de panification qui utiliserait la matière azotée du son, sous forme de décoction.

Arch. de Méd. et de Ph. mil., t. XVII, 1891. *Répert. de pharm.*, 1891. *Revue du Service de l'Intendance milit. Revue d'Hygiène*, avril 1891. *Journ. de Ph. et Chim.*, 5ᵉsér., t. XXIV. *Bulletin de l'Acad. de Médec.*, mars 1891. *Union pharm.*, etc., et tirage à part.

De la nature et des causes de l'altération des crayons de nitrate d'argent fondu au contact de diverses semences.

Archiv. de Méd. et de Pharm. milit., t. XVIII, 1891. *Journ. de Ph. et Chim.*, 5ᵉ série, t. XXIV. *Répertoire de Pharm.*, 1891. *Union pharm.*, 1891. *Répertoire de police sanitaire vétérinaire*, 1891, et tirage à part.

(*Citation* au *Bulletin officiel du Ministère de la Guerre*, 28 février 1892).

Incrustation de chaudière à vapeur. Société de Pharmacie de Paris, séance d'octobre 1891, et *Répert. de Pharm.*, nov. 1891.

Le Penghawar-Djambi et le Paku-Kidang (*Charpie-fougère*). *Répert. de Pharm.*, 1892. *Journal de Médecine moderne*, 1892. *Revue des médicaments nouveaux de C. Crinon*, 5ᵉ Edit., p. 261.

Coloration artificielle d'Oranges (*Oranges sanguines artificielles*). *Journ. de Pharm. et Chim.*, 5ᵉ série, t. XXV, 1892. La *Nature*, mai 1892. *Union pharm.*, 1892. *Répertoire de Pharm.*, 1892, etc.

Thermomètre électrique avertisseur pour étuves de Laboratoire (avec planche gravée).

Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. CXVIII, et tirage à part.

Arch. de Méd. et de Ph. milit., t. XXIII, 1894 (tirage à part).

Rép. de Pharm., 1895. *Journ. de Ph. et de Chim.*, 5e série, t. XXIX.

Les Inventions nouvelles, mars 1894, etc.

Citation au *Bulletin offic. du Ministère de la Guerre*, 13 juin 1894.

Dosage de l'azote nitrique dans les eaux, à l'état de bioxyde d'azote (nouveau procédé de).

Bull. de la Soc. chim. de Paris, 3e série, t. XI et XII, 1894. *Journ. de Ph. et de Chim.*, 5e série, t. XXIX, 1894. *Union pharm.*, 1894, et tirage à part.

Examen chimique de tablettes de bouillon.

Journ. de Ph. et de Chim., 6e série, t. II, 1895. *Répertoire de Pharm.*, 1895. *Revue du Service de l'Intendance mil.*, 1895 et tirage à part.

Amédée Coutance (Notice sur), Pharmacien en chef de la Marine. *Répertoire de Pharm.*, décembre, 1895.

Phosphate bicalcique ; nouveau mode de préparation et de formation ; particularités ; structure cristalline.

Mémoire honoré du *prix triennal de Pharmacie* et de *Chimie* (**Médaille d'or**) décerné par le Ministre de la Guerre (Concours de 1896) sur la proposition du Comité de Santé des Armées.

Arch. de Méd. et de Pharm. milit., t. XXX et XXXI, 1897. Mémoire in-extenso avec extrait du rapport de M. le Pharm. Inspecteur Marty.

Tirage à part. Brochure gr. in-8 de 60 pages. Ve Rozier Edit. et Libr. Médic. de A. Maloine, Paris.

Répert. de Pharm., décembre 1897. Extrait et tirage à part *Union pharm.* Extr. nov. 1897 et janv. 1898. *Journ. de Pharm. et Chim.*, 6e série, t. VII. Extrait. (Bibliographie). *Bulletin de Pharm. du Sud-Est*, avril 1898. — Traité de pharmacie chimique, de Crolas et Moreau, p. 243. Storck, Edit. Lyon, 1898, etc...

Sachets de pansement individuel au sublimé (Influence du temps sur la conservation du principe antiseptique. — Altération accidentelle de l'enveloppe).

Archiv. de Méd. et de Pharm. milit., t. XXXI., avril 1898 et tirage à part. *Répertoire de Pharm.*, juin 1898. — *Journal de Phar. et Chim.*, 6e série, t. IX, juillet 1898 (Résumé et conclusions) — *Union pharm.*, juillet 1898.

Détérioration des paniers en osier des approvisionnements du Service de Santé, par les larves de l'Anobium panicœum.

Archiv. de Méd. et de Pharm. milit., t. XXXI, mai 1898, et tirage à part. *Revue du Service de l'Intendance milit.*, t. XI, mars-avril 1898. *Union pharm.*, août 1898. *Répertoire de Pharm.*, novembre 1898.

Notice biographique sur E. Raoul, Pharmacien en chef du corps de Santé des Colonies.

Revue générale des Sciences pures et appliquées, 30 mai 1898. — *Répertoire de Pharmacie*, 3e série, t. X, juin 1898 et tirage à part.

Émaillage des ustensiles de cuisine. Appréciation au point de vue de l'hygiène alimentaire.

Communication faite au VIe Congrès international de Chimie appliquée. Section VIII (Hygiène). — Rapporteur, 26 juillet 1900. — En communication au IXe Congrès international de Pharmacie 1900, 3e section.

Revue du Service de l'Intendance militaire, t. XIII, sept. oct. 1900 et tirage à part.

Compte-rendu des travaux de la Société de Pharmacie de Paris et procès-verbaux de ses séances pendant l'année 1900. — (Secrétaire annuel).

Journ. de Pharm. et de Chim., 6e série, t. XI et XII, 1900, et t. XIII, 1901.

Imprimerie internationale de l'Institut de Bibliographie scientifique. — XII-1900, n° 612.